ÜBER METHYLENCAMPHER-ESSIGSÄURE UND EINIGE DERIVATE.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ERNST BURCKHARDT

AUS BASEL

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1916

ÜBER METHYLENCAMPHER-ESSIGSÄURE UND EINIGE DERIVATE.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

ERNST BURCKHARDT

AUS BASEL

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

BASEL
BUCHDRUCKEREI ZUM HIRZEN A.-G.
1916

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. Fr. Fichter.

Basel, den 27. Juni 1916.

Prof. Dr. **Fr. Fichter**
Dekan.

Meinen Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Inhaltsübersicht.

Einleitung.

Ausführung.

A. Theoretischer Teil.

B. Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterial und Kondensation mit Acetessigester.

II. Verseifungsprodukte.

III. Kupplungsversuche.

1. Derivate der Methylencampheressigsäure.

2. Derivate der $\beta\gamma$-Phenylisocrotonsäure.

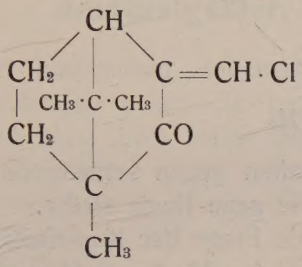
Schluss.

Zusammenstellung der Resultate.

Vita.

Einleitung.

Ausgehend vom Chlorid des Oxymethylencamphers

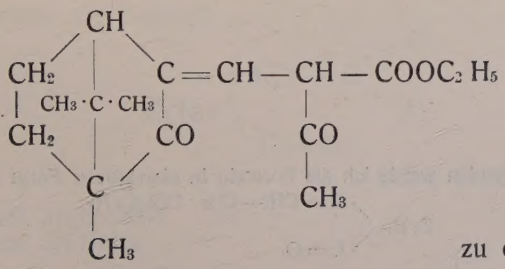


sollte die Kondensation mit Acetessigester nach den bekannten Methoden von *Wislicenus* und *Claisen* mit Hilfe von Natriumalkoholat versucht werden. Dieser substituierte Acetessigester hätte ein reiches Arbeitsfeld für weitere Untersuchungen geboten und eine Menge interessanter Fragen aufgeworfen. So hätte er durch Ketospaltung ein sehr reaktionsfähiges Keton liefern müssen.

Was aber diese neuen Verbindungen erst zu wertvollen gemacht hätte, wäre ihre optische Aktivität gewesen.

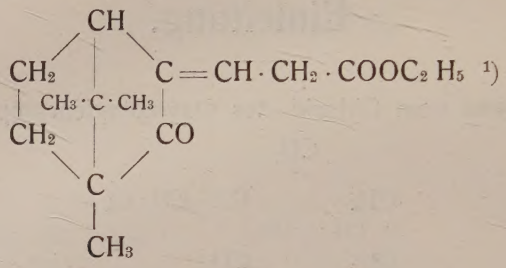
So hätte sich diese Arbeit den Untersuchungen angeschlossen, die *Rupe* mit seinen Schülern seit einer Reihe von Jahren verfolgt und einen Beitrag geliefert zu den Fragen über den Zusammenhang von Konstitution und Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen.

Indessen wollte die Untersuchung nicht programmässig verlaufen, da es mir nicht gelang, den Methylencampheracetessigester



zu erhalten.

Es wurde schon während der Operation der Acetylrest abgespalten, und ich erhielt den Aethylester der Methylencampheressigsäure,

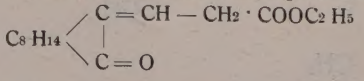


der durch sein Verhalten gegen verseifende Agenzien die ganze Untersuchung auf eine neue Basis stellte.

Dabei wurde die Frage der Konstitutionsaufklärung der erhaltenen Produkte in den Vordergrund gedrängt, dass auf das Studium des optischen Verhaltens einstweilen verzichtet wurde.

---

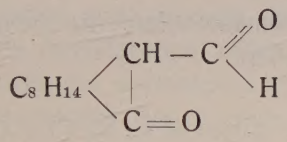
[1]) Im Folgenden werde ich die Formeln in abgekürzter Form schreiben: z. B.



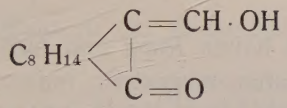
A. Theoretischer Teil.

I. Ausgangsmaterial und Kondensation mit Acetessigester.

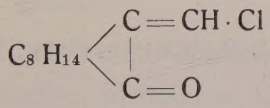
Schon in den klassischen Arbeiten von *A. W. Bischof, L. Claisen* und *W. Sinclair*[1]), wo die genannten Forscher den Nachweis erbrachten, dass dem früher als Formylcampher aufgefassten Körper



die Formel

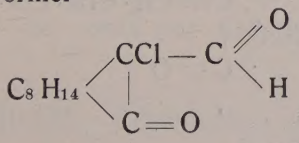


zukam, und den sie als Oxymethylencampher bezeichneten, wiesen sie nach, dass dessen Chlorid



ein sehr leicht bewegliches Halogenatom besitzt. Diese Tatsache diente ihnen geradezu mit als Beweis für die Annahme der Oxymethylenformel.

So schreiben sie: „In dem Chlorid kann das Chlor fast so leicht wie in den Säurechloriden gegen andere Reste ausgetauscht werden, wofür die Formel

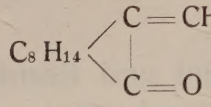


keine Erklärung bietet.“ [2])

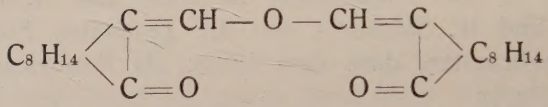
[1]) A. **281**, 314 ff. (1894).
[2]) A. **281**, 324 (1894).

So erhielten sie bei der Einwirkung von Methylencampherchlorid

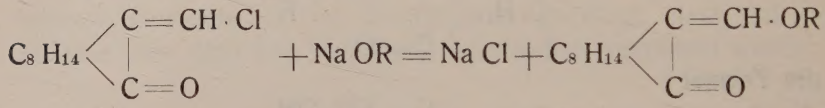
1. auf Ammoniak den Amidomethylencampher [1])



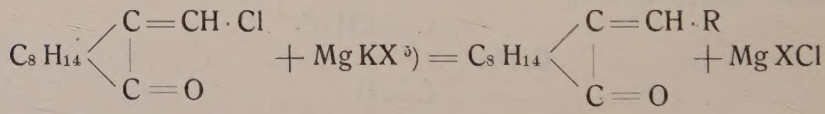
2. auf das Natriumsalz des Oxymethylencamphers das Anhydrid [2])



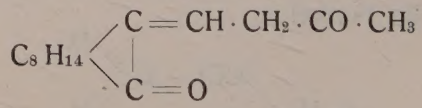
3. auf die Natriumalkoholate die betreffenden Alkyläther [3]) des Oxymethylencamphers.



Und vor kurzem haben *Rupe* und *Iselin* [4]) eine ganze Reihe Methylencampherderivaten dargestellt, indem sie auf das Chlorid Magnesiumhalogenalkyle oder -aryle zur Einwirkung brachten nach folgendem Schema:



So hoffte ich, das Chlorid mit der Natriumverbindung des Acetessigesters umsetzen zu können, um zu einem substituierten Acetessigester zu gelangen, der durch seine manigfaltigen Spaltungsreaktionen des Interessanten genug geboten hätte. Das Hauptziel der Arbeit wäre dabei die Darstellung des ungesättigten Diketons

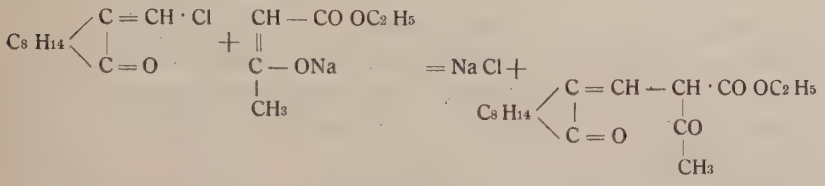


gewesen.

---

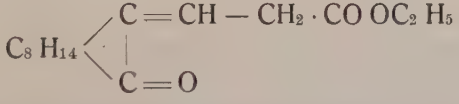
[1]) A. **281**, 336 (1894).
[2]) A. **281**, 364 (1894).
[3]) A. **281**, 366 (1894).
[4]) B. **49**, 25 (1916); Inaug. Diss. Basel 1916.
[5]) R bedeutet Alkyl oder Aryl.

Nach den bekannten Methoden wurde die Kondensation von Acetessigester mit Methylencampherchlorid bei Gegenwart von Natriumalkoholat durgeführt nach folgender Gleichung:



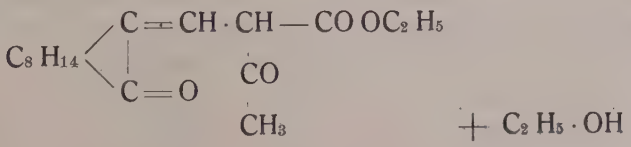
Ich erhielt in der Tat einen Ester. Die Analyse und vor allem die Umsetzungsreaktionen zeigten bald, dass die Reaktion nicht wie erwartet verlaufen war, sondern dass dem eintretenden Methylencampherrest die Acetylgruppe weichen musste. Es hat sich also die sonst schwieriger verlaufende „Säurespaltung" vollzogen, während ich umgekehrt die leichter eintretende „Ketospaltung" erwartete.

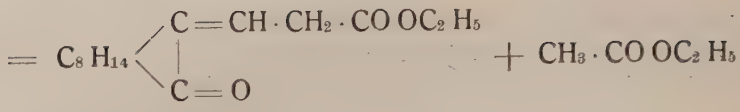
Das erhaltene Produkt ist der Aethylester einer βγ-ungesättigten Säure,



der wir den Namen Methylencampheressigsäure beilegten.

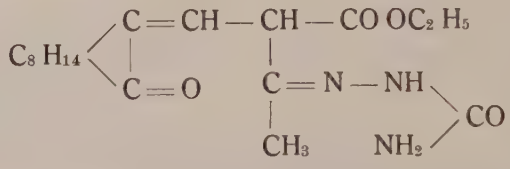
Ob primär der gesuchte substituierte Acetessigester gebildet worden war und sich erst sekundär eine verseifende Wirkung des Natriumaethylats bemerkbar machte, wartete noch der Untersuchung. Es ist zweifellos, dass die überraschend leicht, spontan verlaufende Säurespaltung durch eine „Alkoholyse" bedingt ist. Denn als ich mit einer vollkommen wasserfreien Lösung von Natrium in Alkohol arbeitete, erhielt ich den Ester in derselben Ausbeute. Tatsächlich konnte auch Essigester als eines der Reaktionsprodukte nachgewiesen werden.





Ein Versuch, bei dem Alkohol und Wasser peinlich ausgeschlossen blieben mit alkoholfreiem Natriumaethylat lieferte denn auch ein neues Produkt, das sich leider nicht unzersetzt destillieren liess, dafür aber mit Semicarbazidchlorhydrat ein wohlcharakterisiertes Semicarbazon gab.

Ob wir es mit dem gesuchten Semicarbazon der Konstitution

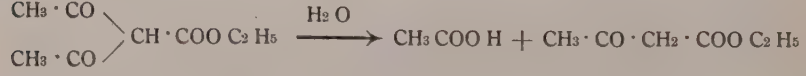


zu tun haben, — was das wahrscheinlichste ist — können wir noch nicht entscheiden, da die Menge zur Analyse nicht ausreichte.

Dass nicht die CO-Gruppe des Campherkerns diese Ketoreaktion eingegangen hatte, scheint deshalb ausgeschlossen, da es trotz zahlloser Versuche nie gelang bei Methylencampherderivaten Oxime oder Semicarbazone zu erhalten.

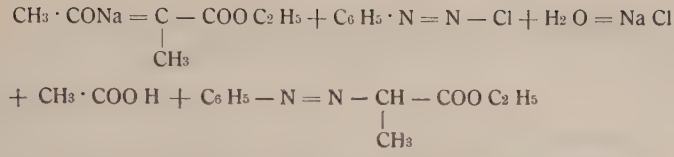
Eine solche Abspaltung der Acetylgruppe ist bei analogen Verbindungen schon mehrfach beobachtet worden.

So wird nach *James*[1]) aus Diacetylessigsäureester durch Natriumalkoholat wie auch durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Acetylrest abgespalten unter Bildung von Acetessigester.

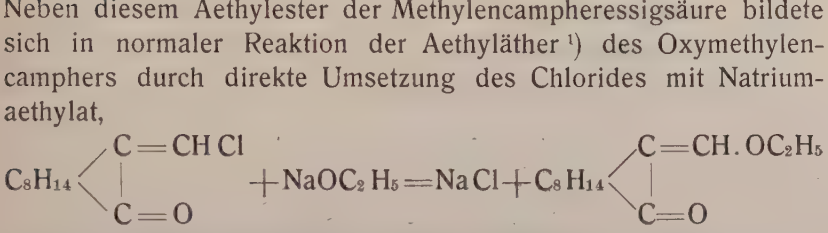


In gleicher Weise konstatierten *Japp* und *Klingemann*[2]), dass die Acetylgruppe verdrängt wurde, wenn sie auf Natriummethylacetessigester Diazobenzolchlorid einwirken liessen, wobei der Aethylester der Benzol-α-azopropionsäure entsteht.

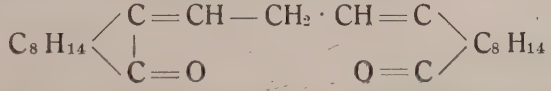
[1]) A. **226**, 215 (1884).
[2]) B. **20**, 2942 (1887).



Neben diesem Aethylester der Methylencampheressigsäure bildete sich in normaler Reaktion der Aethyläther [1]) des Oxymethylencamphers durch direkte Umsetzung des Chlorides mit Natriumaethylat,

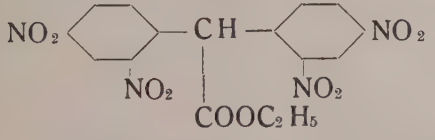


und ein hochmolekularer in gelben Nädelchen kristallisierender Körper, indem durch einen zweiten eintretenden Campherrest auch die —COO C₂ H₅ — Gruppe ersetzt wurde.



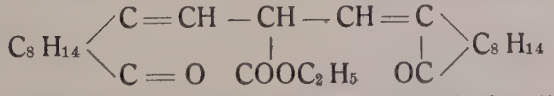
Und zwar wurde die Ausbeute an hochmolekularem Körper erhöht bei einem Ueberschuss von Methylencampherchlorid oder wenn bei der Reaktion mit der Temperatur höher gegangen wurde.

Heckmann [2]) erhielt ein analoges Nebenprodukt, als er p-o-Dinitrobrombenzol auf Natriumacetessigester einwirken liess. — Allerdings hat erst *v. Richter* [3]) das Verdienst, diesen Körper als Bidinitrophenylessigester



erkannt zu haben.

Intermediär werden auch wir ein Zwischenprodukt wie



annnehmen müssen und erst in zweiter Linie dürfte die Abspaltung von —COO C₂ H₅ erfolgt sein.

---

[1]) A. **281**, 368 (1894).
[2]) A. **220**, 137 (1883).
[3]) B. **21**, 2470 (1888).

II. Verseifung des Esters.

Die Verseifung des Esters teile ich vorteilhaft nach den erhaltenen Produkten in folgende Unterabteilungen ein:

mit Säuren,
mit Alkalien,
mit Wasser unter Druck,
mit konzentrierter Schwefelsäure.

---

1. Saure Verseifung.

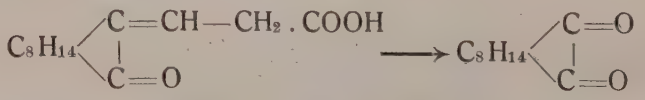
Die Verseifung des Esters zur Methylencampheressigsäure liess sich am besten mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte durchführen.

Die Säure wurde so in wunderbar regelmässig ausgebildeten Kristallen von rhombischem Typus erhalten und zwar mit verhältnismässig gut spiegelnden Flächen, sodass ich die Winkelmessungen im hiesigen mineralogischen Institut ausführen konnte.[1])

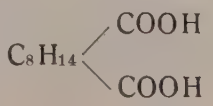
Die eigentlichen Umsetzungen finden sich in den folgenden Abschnitten ausführlich beschrieben, da als Zwischenprodukt bei allen Umsetzungen immer zuerst die Säure anzunehmen ist.

Es bleibt mir deshalb hier nur noch übrig, Reaktionen zu erwähnen, die für die Konstitution bestätigend ausgefallen sind.

Die Oxydation mit Ozon lieferte in quantitativer Ausbeute das leicht zu identifizierende Campherchinon,



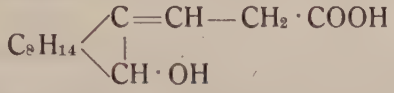
während mit Permanganat die Reaktion zum Teil eine Stufe weiterging bis zur Camphersäure.



---

[1]) Siehe Kristallographisches, experimenteller Teil S. 39.

Die Reduktion mit Natriumamalgan lieferte eine sodalösliche Verbindung, die gegen Permanganat sehr unbeständig ist und der wir deshalb die Formel



zuschreiben.

Es ist in letzter Zeit in unserem Laboratorium die Beobachtung gemacht worden, dass die Reste, die an den Methylencampher angehängt sind, von wesentlichem Eiufluss sind, ob die Reduktion an der Methylencampherdoppelbindung einsetzt, wie es *Haller* allgemein annimmt, oder ob die Campherketogruppe in Leidenschaft gezogen wird.

Uebrigens stimmt mein Ergebnis vollkommen mit den von *Baeyer* gefundenen Tatsachen überein, dass βγ-ungesättigte Säuren durch Amalgam nicht hydriert werden.

Merkwürdiger Weise scheint diese Säure keine Neigung zu haben, in das δ-Lakton unter Wasserabspaltung überzugehen.

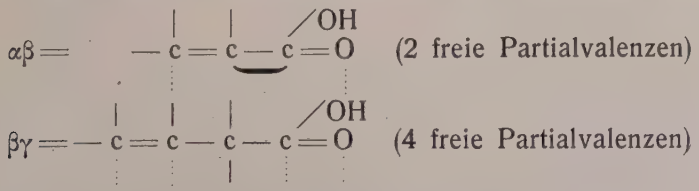
Die synthetische Darstellung des Aethylesters bestätigte in den übereinstimmenden physikalischen Konstanten[1]) die Identität mit dem aus dem Chlorid und Acetessigester erhaltenen Körper.

---

2. Alkalische Verseifung.

In seinen berühmten Arbeiten über ungesättigte Säuren hatte Fittig[2]) an zahlreichen Beispielen beobachtet, dass βγ-ungesättigte Säuren beim Kochen mit Natronlauge unter intermediärer Bildung von β-Oxysäuren sich in αβ-ungesättigte Säuren umlagern können, wobei sich ein charakteristischer Gleichgewichtszustand zwischen βγ-säure, β-Oxysäure und αβ-Säure einstellt.

Nach *Thiele's* Partialvalenztheorie nach folgendem Schema:



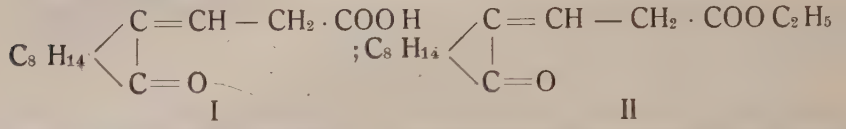
(2 freie Partialvalenzen)

(4 freie Partialvalenzen)

[1]) Vergl. Experimenteller Teil S. 46.
[2]) A. 283, 47 (1894). Zusammenfassung: B. 27, 2658 (1894).

besitzen αβ-ungesättigte Säuren gesättigteren Charakter als βγ-ungesättigte Säuren und es muss, wie bei allen ungesättigten Verbindungen die Neigung bestehen in einen gesättigteren Zustand überzugehen.

Wurde in unserem Falle Methylencampheressigsäure (I) oder deren Aethylester (II)



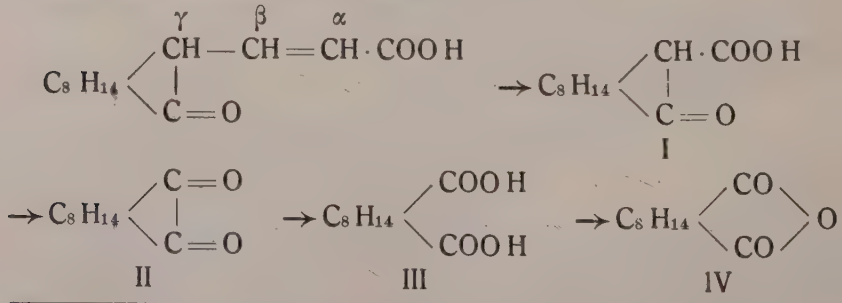
I II

mit Alkalilaugen behandelt, so vollzog sich in kurzer Zeit eine Umwandlung; es entstand eine sodalösliche Verbindung von über 100° höherem Schmelzpunkt, der nach den Resultaten der Elementaranalyse die gleiche Bruttoformel $C_{13}H_{18}O_3$ wie der βγ-ungesättigten Säure zukam.

Es galt daher zu untersuchen, ob in Analogie an die von *Fittig* aufgestellte Regel auch hier die Doppelbindung eine Verschiebung nach dem Karboxyl hin erfahren hatte.

Schon beim Behandeln mit alkalischer Permanganatlösung zeigte sich, dass offenbar eine Umwandlung in anderer Richtung erfolgt sein musste; denn der Körper zeigte gegen die oxydierenden Wirkungen ungemeine Beständigkeit, indem die rote Farbe des Permanganats lange Zeit bestehen blieb, was gegen das Vorhandensein einer aliphatischen Doppelbindung sprechen muss.

Auch bei der Oxydation mit Ozon wurden nicht Produkte wie Camphocarbonsäure (I), Campherchinon (II), Camphersäure (III) Camphersäureanhydrid (IV) erhalten [1].



I II III IV

[1]) Vergl. O. Aschan: B. 27, 1447 (1894).

was auf Aufsprengung der αβ-Doppelbindung hätte schliessen lassen. Ich erhielt einen sodaunlöslichen Körper in feinen Kristallnadeln, dessen Konstitution der geringen Menge wegen noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Der anziehenden Kraft, die das Carboxyl auf die Doppelbindung ausübt, musste eine Hemmung entgegenstehen, die eine Verschiebung der Doppelbindung verunmöglichte.

Schon Fittig beobachtete, dass durch eintretende, der Doppelbindung benachbarte negative Gruppen, der Umlagerung von βγ-in αβ-Säure sich etwas Hinderndes entgegenstellte. So schreibt er über die Umlagerung der Phenylcrotonsäure[1]). „Nur bei der βγ-Phenylcrotonsäure traten uns erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Von allen untersuchten Säuren ist sie diejenige, welche der Umlagerung den grössten Widerstand leistet, und wie auch die Versuche abgeändert wurden, immer waren es nur minimale Mengen[2]), die sich in die neue Säure umgewandelt hatten".

Des Weiteren zeigten *Fichter* und *Alber*[3]), dass die reaktive[4]) Phenylgruppe eine Umlagerung in entgegengesetztem Sinne, also von αβ nach βγ bewirken konnte. So erhielten sie bei den Kondensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin unter Abspaltung von CO_2 aus der primär gebildeten Dikarbonsäure nicht die erwartete αβ-Phenylcrotonsäure sondern die βγ-Säure[5]).

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH=C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

$$\longrightarrow CO_2 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH=CH \cdot COOH$$

$$\longrightarrow C_6H_5 \cdot CH=CH-CH_2 \cdot COOH$$

und an der α-Benzylcrotonsäure konnte die Umlagerung in Benzalbuttersäure beobachtet werden.[6])

---

[1]) A. **383**, 55 (1894).

[2]) Es wurde nie mehr wie 1% der angewandten βγ-Säure umgewandelt. A. **283**, 302 (1894)

[3]) Inaug. Diss. Basel (1905).

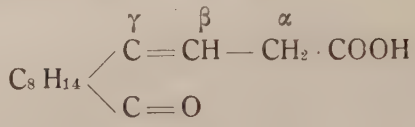
[4]) Vorländer, A. **320**, 99 (1902).

[5]) Dass nicht das Pyridin die Wanderung der Doppelbindung verursachte, wurde dadurch bewiesen, dass bei Anwendung von Essigsäure als wasserabspaltendes Agens die gleiche Umlagerung stattfand.

[6]) Alber, Inaug.-Diss. Basel 1905.

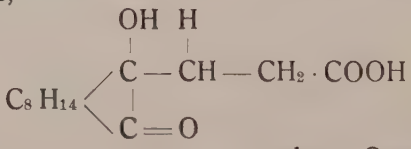
α-Benzylcrotonsäure ⟶ α-Benzalbuttersäure.

Bei unserer Methylencampheressigsäure



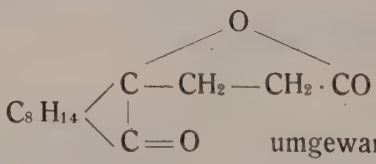
muss die der Umlagerung entgegenwirkende Kraft in der benachbarten Ketogruppe des Campherrestes gesucht werden. Diese C=O Gruppe steht mit der βγ Doppelbindung in konjugiertem Systeme, ist als nach *Thiele* in sich grössten Teils schon gesättigt, sodass die Carboxylgruppe, die in grösserer Entfernung steht, ihren Einfluss verliert oder doch stark einbüsst.

Wir werden deshalb folgende Annahme machen müssen, dass unter dem Einfluss des Alkali die Komponenten des Wassers an die Doppelbindung angelagert werden unter Bildung einer γ-Oxysäure,



der γ-Oxy-Camphylpropionsäure,

die aber nur in Form ihrer Salze beständig ist, und beim Ansäuren sofort in das γ-Lakton

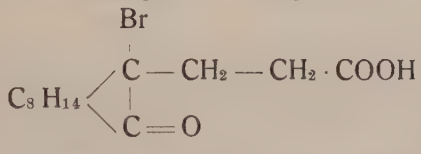


umgewandelt wird.

Diese Annahme findet denn auch in der Analyse der Salze ihre volle Bestätigung. Silber und Bariumbestimmung stimmen gut auf die Salze der Oxysäure.

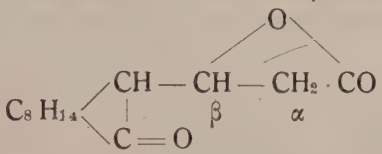
Die Frage, weshalb dieses γ-Lakton in Soda, ja sogar mit einiger Geduld auch in Magnesiumcarbonat löslich ist, muss in der ganzen Konstitution gesucht werden. Vielleicht macht auch hier die benachbarte CO-Gruppe ihren Einfluss geltend.

Das Lakton aus der βγ ungesättigten Säure mit Bromwasserstoff zu erhalten, schlug fehl, da sich selbst bei längerem Erhitzen im Bombenrohr kein Halogenadditionsprodukt wie



bilden wollte.

Die ungewöhnlich leichte Aufspaltung des Laktons legte uns auch die Frage nahe, ob sich etwa das β-Lakton



gebildet habe.

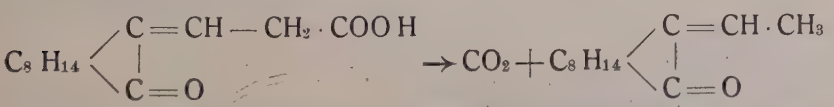
Soviel aber bis jetzt über β-Laktone[1]) bekannt ist, sind sie nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln erhältlich und auch dann ziemlich unbeständig, dass wir diese Erklärung fallen gelassen haben.

---

3. Verseifung mit Wasser unter Druck.

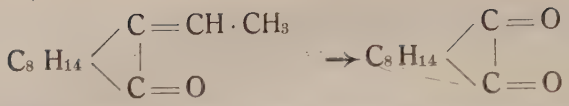
Karbonsäuren zeichnen sich durch die Eigenschaft aus, mehr oder weniger leicht Kohlendioxyd abzuspalten, um in Kohlenwasserstoffe überzugehen.

Die Methylencampheressigsäure verliert schon bei der Destillation unter vermindertem Druck CO_2 und geht über in einen Methylmethylencampher,



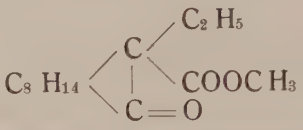
der durch Oxydation mit Ozon quantitativ Campherchinon liefert.

[1]) Zusammenstellung der Literatur über β-Laktone B. 48, 1267 (1915).



Methylmethylencampher ist schon verschiedentlich auf anderem Wege erhalten worden.

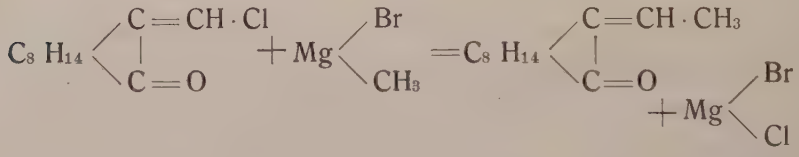
So erhielt ihn *Haller*[1]), indem er das Aethylderivat des Camphocarbonsäureesters verseifte,



Aethylderivat d. Camphocarbonsäuremethylesters.

Brom substituierte und hernach Bromwasserstoff abspaltete.

Und *Rupe* und *Iselin*[2]) kamen zu diesem Methylencampherderivat, durch Umsetzung von Methylencampherchlorid mit Methylmagnesiumbromid nach folg. Gleichung:



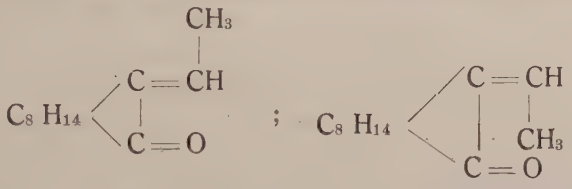
Die drei auf verschiedene Weise dargestellten Methylmethylencampher zeichnen sich durch Abweichung in den physikalischen Konstanten[3]) aus. Während der Körper von *Rupe* und *Iselin*[4]) bei gewöhnlicher Temperatur fest ist (FP = 28° — 29°), sind die Produkte, die einerseits *Minguin* und *Haller*[5]) und anderseits ich erhalten habe Flüssigkeiten und die spezifische Drehung bei meinem Körper bedeutend höher, wie bei dem von *Rupe* und *Iselin* dargestellten[6]).

Es fragt sich deshalb, ob wir es mit einem Fall von Isomerie zu tun haben. Da bei dieser Reaktion kein neues asymmetrisches

---

[1]) Compt. rend. **138**, 578 (1904)
[2]) B. **49**, 30 (1916), C. **1916**, 292.
[3]) Vergl. experim. Teil S. 54.
[4]) B. **49**, 30 (1916); C **1916**, 292.
[5]) Compt. rend. **138**, 578 (1904).
[6]) Fussnote B. **49**, 26 (1916).

Kohlenstoffatom entsteht, so kann diese Isomerie nur eine „geometrische“ sein, bei der 2 isomere Formen möglich sind.



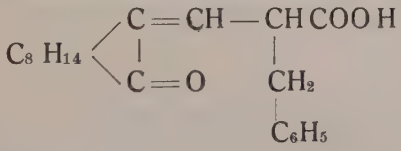
trans cis

Da der cis Form die stärkere optische Drehung zukäme, wäre die von mir erhaltene Substanz die cis, die von *Iselin* gewonnene die trans Form, was auch mit den Aggregatzuständen der beiden Körper im Einklang stände.

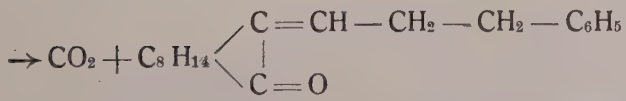
Das Derivat von *Haller* dürfte wohl kein reines Produkt sein, was schon aus seiner Darstellungsweise hervorgeht, seine Drehung ($[\alpha]_D = 113^0$) ist auffallend klein und passt absolut nicht in die homologe Reihe der von *Iselin* dargestellten Methylencampherderivate.

Die Abspaltung von CO_2 erfolgt am glattesten beim Erhitzen der Säure mit Wasser im Autoclaven, wobei auch sofort ein sehr reines Produkt erhalten wird.

Die Reaktion ist auch auf substituierte Derivate anwendbar. So entsteht aus Methylencampherbenzylessigsäure (I) oder deren Aethylester, der Phenaethylmethylencampher (II)



I



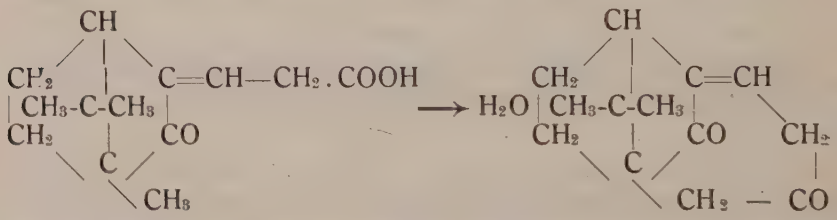
II

Es wäre damit ein neuer Weg beschrieben, um zu Methylencampherderivaten von Typus $C_8H_{14}\begin{cases} C=CH\cdot R \\ | \\ C=O \end{cases}$ zu gelangen.

4. Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Bei der Einwirkung von konzentrierter 96% Schwefelsäure auf die Methylencampheressigsäure oder deren Aethylester gelang es einen Körper zu isolieren, der durch intensiv juchtenlederartigen Geruch und ausgeprägtes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet war und dem nach mehrfacher Analyse die Bruttoformel: Säure $-H_2O = C_{13}H_{16}O_2$ zukam. Die Tatsache, dass diese neue Substanz verhältnismässig leicht — schon beim Versuch mit Wasserdampf zu destillieren — die Komponenten des Wassers aufnimmt, um wieder in die Säure überzugehen, liess eine naheliegende konstitutionelle Beziehung zwischen den beiden Körpern erwarten.

Die Annahme, dass die Schwefelsäure hier bloss als wasserabspaltendes Mittel gewirkt hatte, etwa in folgender Weise:

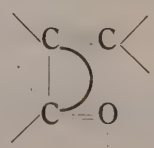


musste bald fallen gelassen werden, da keine Ketoreaktionen zu erhalten waren und besonders, da der Körper bei oxydativem Eingriff mit Ozon keinen Anhaltspunkt lieferte, der auf Sprengung der Methylencampherdoppelbindung hätte schliessen lassen.

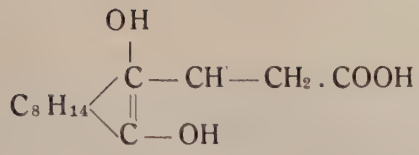
Der Körper hat die Zusammensetzung Methylencampheressigsäure $-H_2O$; er geht leicht unter Wasseraufnahme, in diese über, ferner ist er ungesättigt. Ein Säureanhydrid kann er der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung nicht sein.

Wir glauben nun ein ungesättigtes δ-Lakton vor uns zu haben, analoger Konstitution wie das Cumarin, wenn allerdings der einwandfreie Beweis einstweilen noch aussteht und erklären die Reaktion folgendermassen:

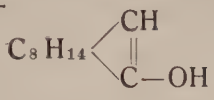
Unter dem Einfluss der Schwefelsäure lagert sich Wasser in dem konjugierten System



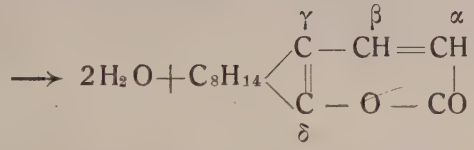
an die freien Partialvalenzen in 1,4 Stellung an, unter Bildung einer Dioxysäure



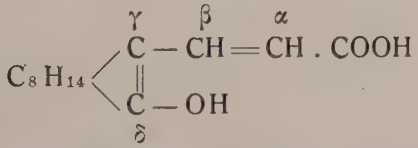
Dass der Campher häufig ein grosses Bestreben zeigt in die tautomere Form über- zugehen, dafür sind viele Beispiele[1]) bekannt.



Diese Dioxysäure ist allerdings nicht fassbar, sondern spaltet in statu nascendi 2 Mol. Wasser ab, unter Bildung eines δ-Laktonringes.



Die leichte Bildung der Säure aus dem Lakton kennzeichnet den neuen Körper nach den schönen Untersuchungen *Fittigs*[2]) unzweifelhaft als ein sog. δ-Lakton. Immerhin müsste durch Aufspaltung des Ringes eine δ-Oxysäure der Konstitution



entstehen,

die in unserem Fall nicht beständig zu sein scheint, sondern unter Schiebung der Doppelbindung in die Methylencampheressigsäure übergeht.

Hantzsch[3]) hat, als er die Kondensation des Acetessigesters untersuchte, ein entsprechend konstruiertes δ-Lakton, das Mesiten-

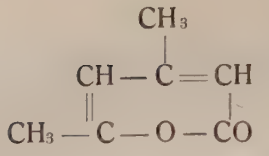
---

[1]) Brühl, B. **36,** 4272 (1903); M. O. Forster, Journ. chem. soc. **79,** 987, C. **1901** II 415, 586.

[2]) A. **216,** 26 ff (1883).

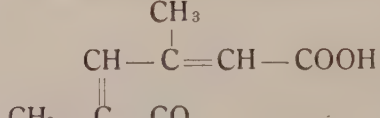
[3]) A. **222,** 1 ff (1884) vergl. Anschütz: A. **259,** 148 (1890).

lakton

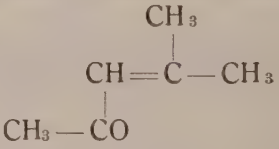


isoliert, das wir mit unserem Körper in mancher Richtung in Parallele setzen können.

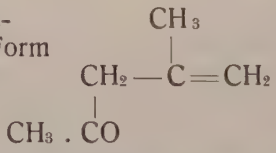
Das Mesitenlakton nimmt ebenfalls sehr leicht Wasser auf unter Bildung der entsprechenden Oxysäure, der Oxymesitencarbonsäure,



die allerdings nie in ganz reinem Zustand isoliert werden konnte.[1]) Interessant ist aber, dass das Mesitenlakton mit Kalk unter Abspaltung von CO_2 in Mesityloxyd übergeht,

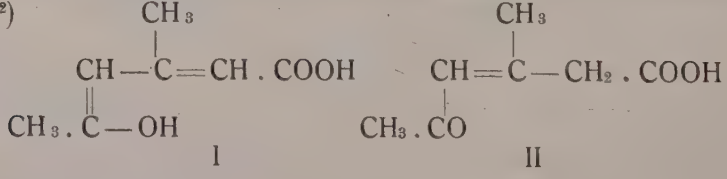


wobei zuerst auch die unbeständige Form



anzunehmen ist.

„Es könnte höchstens fraglich sein, ob diese bei der Entstehung eines Ketons aus Laktonen notwendigerweise eintretende intermolekulare Umlagerung erst beim Zerfall der Säure oder schon früher beim Uebergang des Laktons zur Säure eintritt, mit anderen Worten, ob diese letztere wirklich als Oxymesitencarbonsäure (I) oder nicht vielmehr als Mesityloxydcarbonsäure (II) zu betrachten sei.“[2])

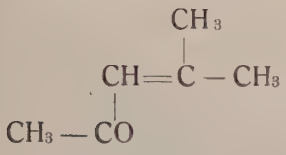


I II

[1]) A. 222, 20 (1884).
[2]) A. 222, 21 (1834).

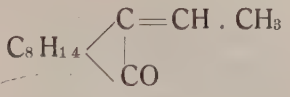
Hantzsch beweist, dass für seinen Fall die erste Auffassung die richtige ist.

Bei unserem Beispiel würde das letztere zutreffen, also die Umlagerung in die Ketosäure, die beständig ist und erst durch gröbere Eingriffe, wie Erhitzen unter Druck in den dem Mesityloxyd analog gebauten Methylmethylencampher übergeht.



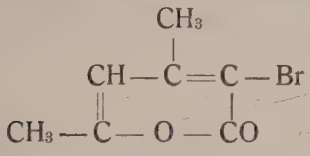
Mesityloxyd

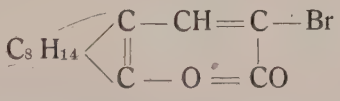
;



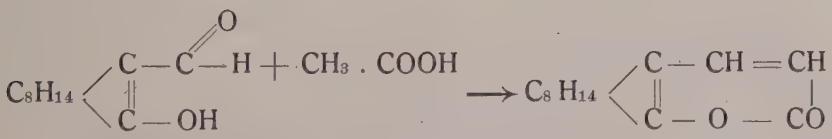
Methylmethylencampher.

Eine weitere Parallele wäre die Einwirkung von Brom, wobei das Halogen nicht addiert wird, sondern substituierend eintritt.





Mehr historisches Interesse endlich verdient folgender negativ verlaufene Versuch von *Bishop*, *Claisen* und *Sinclair*.[1]) Sie stellten in ihrer bekannten Arbeit, in der sie die Konstitution des Oxymethylencamphers klarlegten, den Versuch an, ob sich ihr „Formylcampher" mit Na-acetat und Essigsäureanhydrid in Form eines cumarinähnlichen Produktes kondensieren lasse, um dadurch den Beweis zu erbringen, dass analoge Konstitution wie beim Salicylaldehyd vorliege.



Dass dieser Cumarinabkömmling, den wir jetzt auf andere Weise erhalten zu haben glauben, nicht im Sinne obiger Gleichung entstand, veranlasste sie unter anderem zur Verwerfung der Aldehydformel.

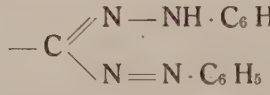
---

[1]) A. **281**, 321 (1794).

III. Kuppelungsversuche.

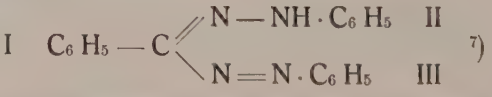
Als Erster hat *V. Meyer*[1]) Diazobenzol auf aliphatische Körper, die leicht bewegliche Wasserstoffatome besitzen, wie Acetessigester, einwirken lassen, und dabei neue Verbindungen isoliert, denen er zuerst die Azoform beilegte. Diese Auffassung hat er dann allerdings später[2]) zu Gunsten der Hydrazonformel verlassen.

1892 gelangten *v. Pechmann*[3]) und *Bamberger*[4]) gleichzeitig zu einem neuen Typus von Körpern, indem sie auf Acetessigester und Malonester Diazobenzol namentlich in alkalischer Lösung einwirken liessen, zu Verbindungen, die sowohl eine Azo- als eine Hydrazogruppe am gleichen Kohlenstoffatom besitzen.



Diesem Atomkomplex legten sie der einfacheren Nomenklatur wegen den Namen Formazyl[5]) bei.

Alle Formazylkörper sind intensiv rot gefärbt, was nicht zu verwundern ist, da wir die Azogruppe schon lange als starkes Chromophor kennen. So sind im Laufe der Jahre eine grosse Zahl von Formazylverbindungen bekannt geworden und *Fichter* und *Schiess*[6]) haben den logischen Schluss gezogen, dass durch Einführung von salzbildenden Gruppen — z. B. Sulforeste — Farbstoffe erhalten werden konnten. So stellten sie 3 isomere Formazylbenzolsulfosäuren dar,



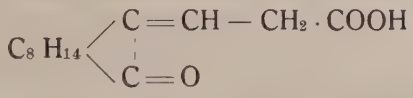
indem sie die Sulfogruppe abwechselnd im Benzolkern I II oder III einführten und so zu Farbstoffen gelangten, die in saurem Bade auf Wolle und Seide mit oranger bis roter Nüance ziehen.

---

[1]) B. **10**, 2075 (1877).
[2]) B. **21**, 11 (1888).
[3]) B. **25**, 3175 (1892).
[4]) B. **25**, 3201 (1892).
[5]) B. **25**, 3177 (1892).
[6]) B. **33**, 747 (1901); Inaug. Diss. Schiess, Basel 1900.
[7]) Die Bezeichnung der Substitutionsorte im Formazylbenzol stammt von Wedekind. B. **31**, 474 (Fussnote) (1898).

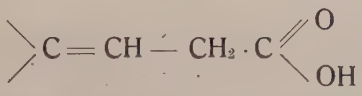
Bamberger glaubte zuerst, wie er selbst schreibt[1]): „dass nur diejenigen Aldehyde und Ketone mit alkalischem Diazobenzol „kuppeln", welche die Atomgruppe — CH_2 — CO — enthalten und hoffte damit ein bequemes Reagens auf diese Gruppe gefunden zu haben. In dem Beispiel des Acetons ist zuerst gezeigt worden, dass die Fähigkeit aliphatischer Ketoverbindungen, sich mit Diazobenzol unter Farbstoffbildung zu vereinigen, durchaus nicht immer — wie man wohl annahm — auf die Anwesenheit einer „sauren" Methylengruppe beruht, sondern eine Eigenschaft sehr vieler wasserlöslicher Aldehyde, Ketone und Säuren der Fettreihe ist."

Bei der $\beta\gamma$-ungesättigten Methylencampheressigsäure



ist es mir gelungen eine Atomgruppierung zu finden, die befähigt ist mit Diazobenzol in alkalischer Lösung zu kuppeln.

Es ist ja auch nicht verwunderlich, dass bei einer Gruppierung wie

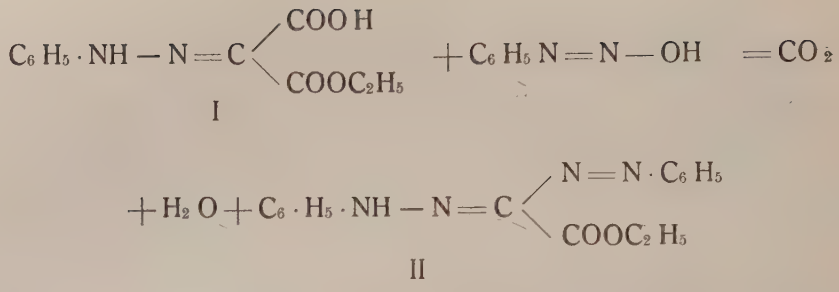


analoge Verhältnisse verliegen. Die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe, die einerseits zwischen einer Ketogruppe des Karboxyls und andererseits in der Nähe einer Doppelbindung stehen, müssen durch eine gewisse Beweglichkeit ausgezeichnet sein.

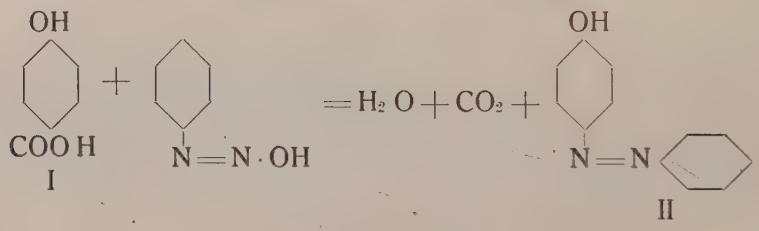
Durch den zuerst eintretenden Diazobenzolrest wird ein Phenylhydrazon gebildet, das bei allen diesen Verbindungen immer als Zwischenprodukt auftritt.[2]) Die Reaktion bleibt aber nicht dabei stehen, sondern eine zweite Diazobenzolgruppe tritt an Stelle des Karboxyls — wobei CO_2 abgespalten wird — unter Bildung dieser gemischten Azoverbindungen.

So gelangte *v. Pechmann*[3]), als er den sauren Aethylester des Mesoxalsäurehydrazons (I) mit Diazobenzol behandelte zum sog. Formazylcarbonsäureaethylester (II)

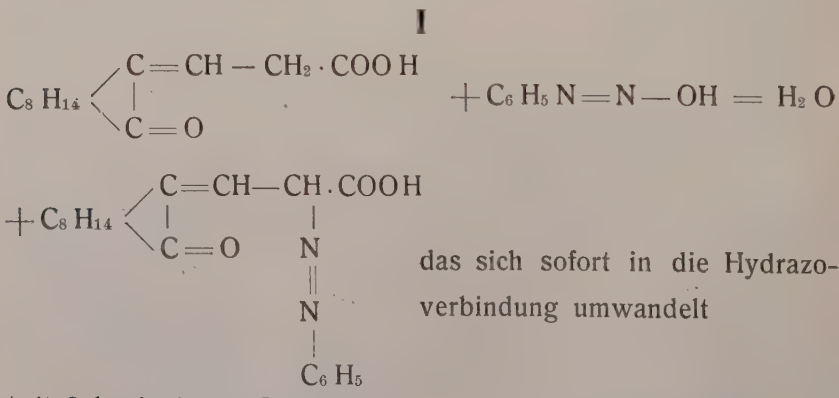
[1]) B. **27**, 147 und Fussnote (1894).
[2]) B. **27**, 321 (1895).
[3]) B. **25**, 3177 (1892).



Die Verdrängung des Carboxyls durch eine neu eintretende Azogruppe beobachtete schon *Limpricht*[1]) als er aus p-Oxybenzoësäure (I) und Diazobenzol p-Oxyazobenzol (II) isolierte.

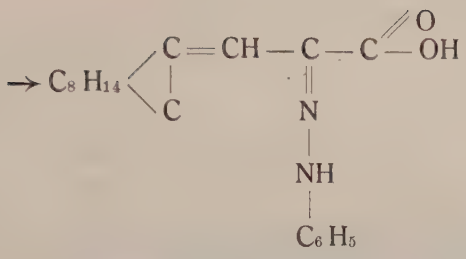


Auch in unserem Fall wird sich die Anlagerung von Diazobenzol in zwei Etappen vollziehen:

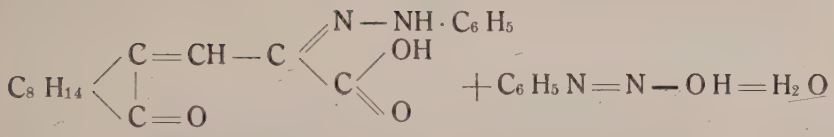


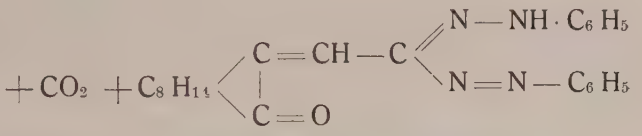
(mit 2 konjugierten Systemen)

[1]) A. **263**, 239 (1891) vergl. v. Kostanecki und Zibell B. **24**, 1696 (1891).



II



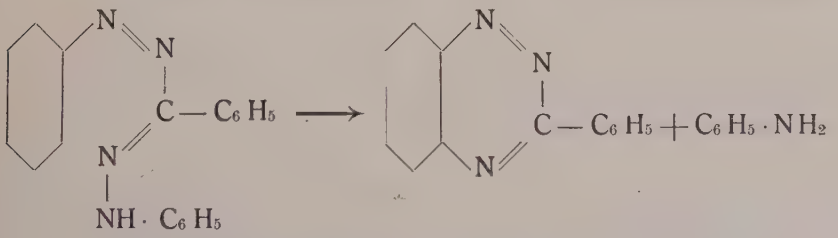


Formazylmethylencampher.

Nun zeigen Formazylderivate hauptsächlich folgende drei charakteristische Umsetzungsreaktionen:

1. Nach *Bamberger*[1]) spalten Formazylkörper, mit konzentrierten Mineralsäuren behandelt, primäres Amin ab und bilden sog. as (α) Triazine.

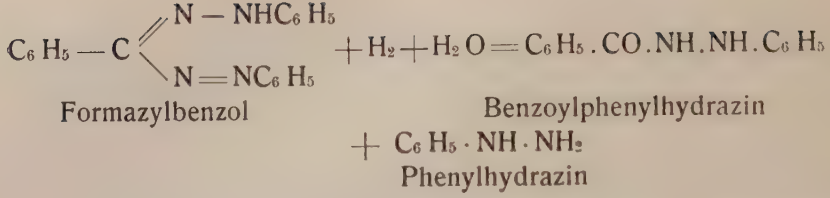
z. B. liefert Formazylbenzol: Anilin und Phenphenyl-α-triazin



Formazylbenzol Phenphenyl α triazin.

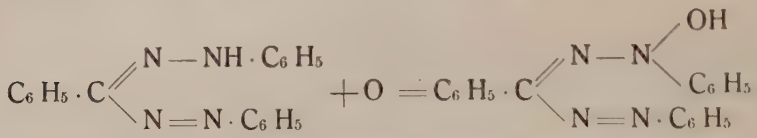
2. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure zeigte v. *Pechmann*[2]) die Hydrazonspaltung:

[1]) B. **25,** 3205 (1892).
[2]) B. **27,** 1693 (1894).

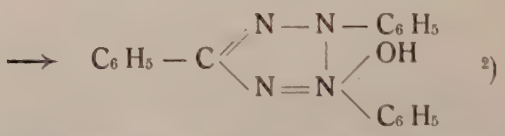


Formazylbenzol — Benzoylphenylhydrazin — Phenylhydrazin

3. Durch Oxydation gehen Formazylkörper nach v. *Pechmann* und Runge[1]) in sog. Tetrazoliumhydroxyde über:



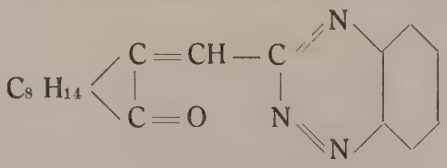
angenommenes Zwischenprodukt



[2])

Wurde Methylencampherformazyl, in Eisessig gelöst, mit konz. Mineralsäuren behandelt, so erfolgte der für die Triazinspaltung typische Farbenumschlag, und in Wasser gegossen, fiel ein gelblicher Körper aus, der einstweilen noch nicht weiter unterworden ist.

Immerhin scheint der Farbenumschlag und die schwere Löslichkeit darauf zu deuten, dass wir dem Spaltprodukt nach erfolgter normaler Triazinspaltung folgende Formel

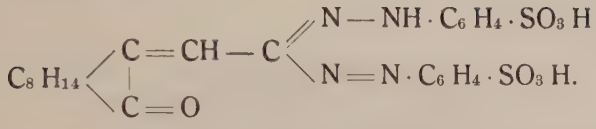


beilegen dürfen.

Kuppelten wir die Säure mit diazotierter Sulfanilsäure, so waren durch die Einführung der salzbildenden Sulfogruppen die Bedingungen für Farbstoffbildung erfüllt.

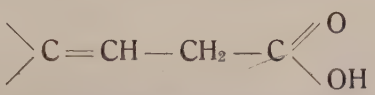
[1]) B. **27**, 2920 (1894).
[2]) B. **27**, 2920 (1894) vergl. B. **28**, 1688, (1895)

Es resultiert die



Methylencampherformazyl II III-p-disulfosäure. Dieser Farbstoff ist intensiv heidelbeerblau und von ungemein leichter Wasserlöslichkeit — wahrscheinlich durch die beiden Sulfogruppen bedingt — und zeigt seine Verwandtschaft zur tierischen Faser, indem er auf Wolle und Seide in essigsaurem Bade mit rotbrauner (Tango) Nüance zieht.

Dass die Bildung dieser Formazylkörper tatsächlich durch die Atomgruppierung



bedingt war, wurde am Beispiel der analog konstituierten $\beta\gamma$-Phenylisocrotonsäure,

$$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$

die von allen bekannten $\beta\gamma$-ungesättigten Säuren am leichtesten zugänglich ist[1]), bestätigt.

In der Tat kuppelt auch diese Säure in alkalischer Lösung mit Diazobenzolsulfosäure zu einer roten Lösung, die allerdings hinter der Intensität des Campherderivates weit zurückbleibt.

Es wurden auf Wolle gelb-orange Färbungen erhalten.

Aus dieser Beobachtung glauben wir sogar den Schluss ziehen zu dürfen, dass dem Campherrest bisher unerwartete chromophore Eigenschaften zuzuschreiben sind, die diejenigen des einfachen Phenyls entschieden übertreffen, und die sich aus manchen gefärbten Campherderivaten erst vermuten liessen.

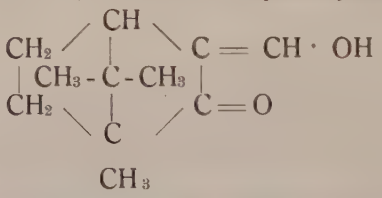
[1]) Fittig, **A. 216**, 113 (1883).

B. Experimenteller Teil.

I. Ausgangsmaterial und Kondensation mit Acetessigester.

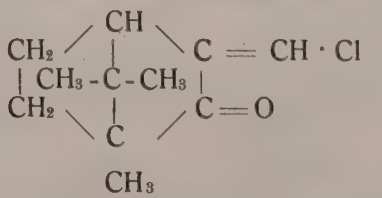
1. Darstellung von Oxymethylencampher.

Das Ausgangsmaterial zu der ganzen vorliegenden Arbeit war der von *Claisen*[1]) entdeckte Oxymethylencampher



Er wurde dargestellt nach der von *Bishop, Claisen* und *Sinclair*[2]) angegebenen und von *M. Iselin*[3]) bis in alle Details ausgearbeiteten Methode, indem man auf Natriumcampher Isoamylformiat einwirken liess. Der Oxymethylencampher wurde so als rein weisses Pulver vom FP. 80°—81° erhalten und zwar in relativ guter Ausbeute. Nähere Einzelheiten finden sich in der Dissertation von *M. Iselin.*

2. Darstellung von Methylencampherchlorid.



---

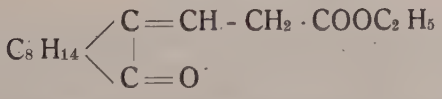
[1]) B. **22**, 533, 3280 (1889); **24**, 86 Ref (1891); **25**, 1780 (1892); **26**, 726 (1893) Bull III 1,503.
A. **274**, 87 (1891).
[2]) A. **281**, 331 (1894),
[3]) Inaug. Diss. Basel 1916.

Nach *M. Iselin*[1]) verfährt man am besten so, dass man mit einem Spatel vollkommenen trockenen, fein gepulverten Oxymethylencampher in 2 Mol. Thionylchlorid einträgt. Das Thionylchlorid befindet sich in einem mit Chlorcalciumrohr verschliessbaren Kolben. Nach jedem Zusatz von Oxymethylencampher wird gewartet, bis die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hat. Nach beendigter Eintragung wird die Hauptmenge von unverändertem Thionylchlorid unter mässiger Erwärmung an der Wasserstrahlpumpe abdestilliert. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gegossen, kräftig turbiniert und mit festem Natriumbikarbonat alkalisch gemacht. Hierauf wird in Aether aufgenommen, mit konzentrierter Natriumbicarbonatlösung mehrmals kräftig durchgeschüttelt, bis das ablaufende Wasser deutlich alkalisch reagiert. Die ätherische Lösung wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Aether verjagt, und das zurückbleibende Oel im Vakuum destilliert. Schon bei der ersten Destillation ging das Methylencampherchlorid unter einem Vakuum von 12 mm konstant bei 112° über. 100 Gramm Oxymethylencampher lieferten dabei 98—103 Gramm Methylencampherchlorid, was einer Ausbeute von 89—93% entspricht.

Das Methylencampherchlorid ist ein farbloses, sich nach kurzer Zeit gelb färbendes Oel von angenehmem Geruch. In Eis gestellt, erstarrt es zu einer campherartigen Masse.

Bei längerem Aufbewahren spaltet sich Salzsäure ab. Durch nochmalige Destillation wird es wieder vollkommen rein.

3. Darstellung des Aethylesters der Methylencampheressigsäure.



In einem dreifach tubulierten Kolben, der mit Rührwerk, Rückflusskühler und Tropftrichter verbunden war, wurden

100 gr (1 Mol) Methylencampherchlorid Sdp.$_{12}$ = 112° und 75 gr (etwas mehr als 1 Mol) frisch destillierter Acetessigester gebracht und auf dem Wasserbad auf 60° vorgewärmt.

[1]) Inauguraldissertation Basel 1916. B. **49**, 29 (1916). C. **1916** I 292.

Dazu wurden unter gutem Turbinieren aus dem Tropftrichter 11,5 gr Natrium in 150 ccm absolutem Alkohol während einer Stunde zugetropft. Das Reaktionsgemisch verfärbt über gelb bis rot und bald scheidet sich Kochsalz als feines weisses Pulver ab. Nach zweistündigem weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade war fast neutrale Reaktion zu konstatieren.

Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert und nach dem Erkalten das abgeschiedene Chlornatrium in wenig Wasser gelöst.

Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Salzsäure schwach sauer gemacht, mit Aether ausgezogen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Die Destillation im Vakuum lieferte bei 12 mm Druck

	25—30 gr	Essigsäureaethylester
	ca. 10 gr	unveränderten Acetessigester
bei 110°—115°	5—7 gr	unverändertes Methylencampherchlorid
bei 135°—145°	ca. 15 gr	Aethyläther des Oxymethylencamphers[1]
bei 173°—174°	65—70 gr	schwach gelb gefärbten dickflüssigen Ester von angenehmem Gruch.

Im Kolben bleibt ein dunkelbraunes Harz, das nach einiger Zeit, besonders beim Anreiben mit Chloroform oder Alkohol zum Teil fest wird.

Der Ester wird durch mehrfache Destillation und behandeln mit Tierkohle beinahe farblos, ist ziemlich dickflüssig, stark lichtbrechend und von schwachem angenehmem Geruch.

Bei gewöhnlichem Druck (737 mm) siedet er unter leichter Zersetzung bei 291°

$$Sdp._{10} = 171° — 172°$$
$$Sdp._{12} = 173° — 174°$$

Ausbeute: 65—70% der Theorie.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1537 gr Substanz lieferten 0,4045 gr CO_2 und 0,1247 gr H_2O

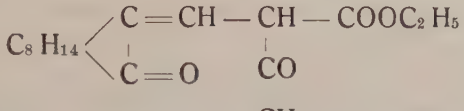
Berechnet für $C_{15}H_{22}O_3$ (Mol. Gew. 250,18)

$C = 71{,}95\%$ $H = 9.10\%$

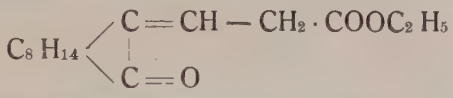
gefunden: $C = 71{,}78\%$ $H = 9.08\%$

[1]) Bishop, Claisen, Sincla'r. A. 281, 368 (1894).

Wie im theoretischen Teil[1]) ausführlich besprochen, habe ich bei der Einwirkung von Acetessigester auf das Chlorid des Oxymethylencamphers nicht das erwartete und gesuchte Acetessigesterderivat



erhalten, sondern durch Alkoholyse ist die Acetylgruppe als Essigester abgespalten worden unter Bildung des Aethylesters der Methylencampheressigsäure.



Ich versuchte deshalb unter Ausschluss von Alkohol und Wasser zum Ziele zu kommen, wie folgt:

Darstellung von trockenem Natriumacetessigester.

Nach *Wislicenus*[2]) wurde 1 Mol frisch destillierter Acetessigester mit dem 6-fachen Volumen trockenem Aether übergossen und dazu die berechnete Menge feingekörntes[3]) Natrium gebracht. Nach 12 Stunden ist bei häufigem Umschütteln das Natrium vollkommen verschwunden. Zur Isolierung des Natriumacetessigesters wurde ein getrockneter Luftstrom durchgesogen, wobei mit dem Verdunsten des Aethers der Natracetessigester in weissen Blättchen auskristallisiert, die rasch abgesogen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden.

a. **Einwirkung von trockenem alkoholfreiem Natracetessigester auf Methylencampherchlorid.**

7,5 gr des feingepulverten staubtrockenen Natracetessigesters wurden mit 20 ccm trockenem Benzol überschüttet und dazu 10 gr Methylencampherchlorid portionsweise zugegeben. Der mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr verschlossene Kolben erwärmt

[1]) s. S. 9 u. ff.
[2]) A. **186**, 216 (1877); vergl. Conrad u. Guthzeit: B. **19**, 20 (1886).
[3]) Levy u. Andreocci, B. **21**, 1464 Anm. (1888).

sich schwach und nach einiger Zeit lässt sich die Abscheidung von Chlornatrium beobachten. Ich liess 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmte zur Beendigung der Reaktion noch 2 Stunden auf dem Wasserbad.

Nach dem Erkalten wurde von unverändertem Natracetessigester und gebildetem Kochsalz rasch abgesogen, das Benzol verjagt und das Produkt zu destillieren versucht. Es ging wenig unverändertes Chlorid über, während im Kolben ein braun gefärbtes dickflüssiges Oel zurückblieb, das sich nicht unzersetzt im Vakuum destillieren liess.

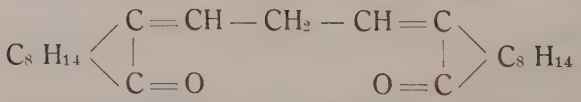
Es wurde deshalb mit Semicarbazidchlorhydrat versucht eine Ketoreaktion zu erhalten.

b. **Semicarbazonbildung.**

Ich löste das dicke ölige Produkt in Alkohol auf, versetzte mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat und liess 4—5 Tage stehen. In Wasser gegossen, fiel ein etwas schmieriger Körper aus mit grünlicher Farbe. Mit Wasserdampf konnten die anhaftenden Schmieren entfernt werden, und es blieb ein weisses Semicarbazon zurück, das nach dreimaliger Kristallisation aus Alkohol beim Zusatz einiger Tropfen Wasser als mikrokristallines Pulver herauskam.

Es schmolz unter Dunkelfärbung bei 257°—259°.

c. **Nebenprodukt bei der Esterdarstellung.**



Den Rückstand bei der Destillation des Esters, der beim Anreiben zum Teil fest wurde[1]), kristallisierte ich aus Alkohol und Chloroform um und erhielt ihn so in feinem gelben Nadeln vom FP. = 265°—267°.

Die Analyse gab folgende Werte:

0,0913 gr Substanz lieferten 0,2723 gr CO_2 und 0,0749 gr H_2O

berechnet auf $C_{23}H_{32}O_2$: C = 81,12% H = 9,47%

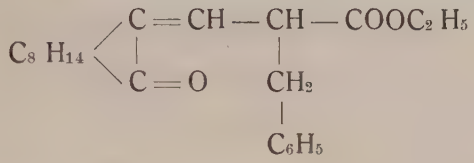
gefunden: C = 81,34% H = 9,18%

[1]) siehe S. 32.

Molekulargewichtsbestimmung:

angewandte Substanz: 0,1342 gr
Benzol bei 16° : 16,5430 gr (da schwer löslich)
Gefrierpunktserniedrigung: 0°,111
berechnet $C_{22}H_{32}O_2$: = 340
gefunden : = 372.

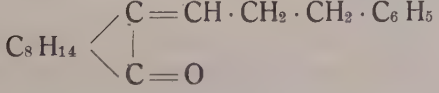
4. Methylencampherbenzylessigsäureaethylester.



45 gr Benzylacetessigester[1]) Sdp.$_{10}$ = 162° — 163° wurden mit 40 gr Methylencampherchlorid vermischt, und dazu bei Wasserbadtemperatur unter Turbinieren die berechnete Menge Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, zugetropft. Nach 2—3 Stunden war die Reaktion beendigt, was an der fast neutral reagierenden Lösung zu erkennen war. Der überschüssige Alkohol wurde abdestilliert, das Kochsalz in Wasser gelöst, ausgeäthert und das Reaktionsgemisch im Vakuum destilliert. Zuerst gingen Essigester, unverändertes Chlorid und Benzylacetessigester über, dann stieg das Thermometer auf 220° und unter 8 m/m Druck ging der Ester bei 226° — 228° konstant als dicke gelbe Flüssigkeit über. Er zeigte schwach aromatischen Geruch und war stark lichtbrechend.

Trotz mehrfacher Destillation war er nie farblos zu erhalten. Seine Konstitution wurde durch folgenden Versuch bestätigt.

a. **Bildung von Phenaethylmethylencampher.**



10 gr Methylencampherbenzylessigsäureaethylester wurden mit 70 ccm Wasser im Autoclaven auf 160° — 170° erhitzt während 2 — 3 Stunden. Nach dem Erkalten wurde durch das Ventil die

[1]) vergl. Fittig, Christ: A. **268**, 122 (1892) Leuchs: B. **44**. 1510 (1911).

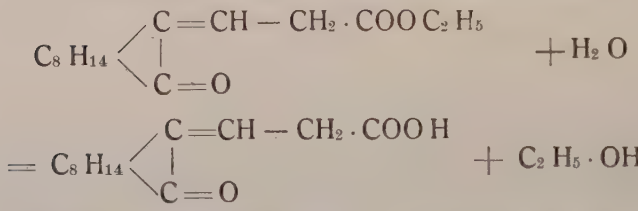
unter starkem Druck stehende CO_2 herausgelassen. Diese Operation wurde noch 3 mal wiederholt, bis kein Druck mehr zu konstatieren war.

Nach der Destillation im Vakuum stellte das neu gewonnene Produkt ein dickliches, leicht gelb gefärbtes Oel dar und siedete unter 8 m/m Druck bei 198° — 200° [1]).

II. Verseifungsprodukte.

1. Verseifen des Esters mit Säuren.

(Bildung der Methylencampheressigsäure).



a. **Verseifen mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte.**

20 gr Methylencampheressigsäureaethylester Sdp.$_{12}$ = 173° — 174° werden in einer Stöpselflasche mit dem doppelten Volumen reiner konzentrierter Salzsäure auf der Schüttelmaschine behandelt, bis nach 10—12 Stunden unter schwacher Gelbfärbung vollkommen klare Lösung eingetreten ist. Bisweilen kommt es auch vor, dass sich schon ein festes körniges Produkt ausscheidet.

Der ganze Inhalt der Stöpselflasche wird in die zehnfache Menge Wasser gegossen, wobei ein Oel ausfällt, das in Aether aufgenommen wird. Zur Entfernung unverändert gebliebenen Esters, behandelte ich die aetherische Lösung mit Sodalösung, worin das Verseifungsprodukt leicht löslich ist, während der Ester im Aether zurückbleibt.

Die Sodalösung wird abgelassen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das sich auscheidende Oel mit Aether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Stehen über Nacht der Aether verjagt.

---

[1]) vergl. Rupe und Iselin, B. **49**, 41 (1916) Sdp. 13,5 = 208° — 210° (F. i. D.) Iselin, Inaug. Diss. Basel (1916) S. 61.

Es bleibt eine dicke ölige Masse, die nach einiger Zeit beim Umrühren mit einem Glasstab fest wird und sich aus 8 T. Autobenzin und 1 T. Benzol leicht umkristallisieren lässt.

Ich erhielt so schön ausgebildete schwach gelbgefärbte Kristalle mit gut spiegelnden Flächen, die ich im hiesigen Mineralogischen Institut kristallographisch untersucht habe.

Nach dreimaliger Kristallisation ist der Körper analysenrein vom konstanten Schmelzpunkt 106°. Trotz Behandeln mit Tierkohle konnte er nie ganz weiss erhalten werden.

Ausbeute:

20 gr Ester lieferten 12—13 gr Säure FP. 106°, was einer Ausbeute von 72—75% entspricht.

Löslichkeitsverhältnisse:

leicht löslich in: Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig, Alkalien, Soda, Bikarbonat.
schwer löslich in: Autobenzin,
unlöslich in: Wasser.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,1909 gr Substanz gab 0,4914 gr CO_2 und 0,1390 gr H_2O
II. 0,1211 gr Substanz gab 0,3125 gr CO_2 und 0,0904 gr H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3$ Mol. Gew. 222,14

C = 70,23% H = 8,16%

gefunden:

I. C = 70,20% H = 8,15%
II. C = 70,38% H = 8,35%

Titration mit $^1/_{10}$ normal Natronlauge.

0,2259 gr Methylencampheressigsäure FP. 106° wurden in einem Ueberschuss von $^1/_{10}$ normaler Natronlauge gelöst und mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitriert.

berechnet: 10,17 ccm $^1/_{10}$ normal NaOH
gefunden: 10,46 ccm $^1/_{10}$ normal NaOH

b. **Verseifen des Esters mit kalt gesättigtem Bromwasserstoff Eisessig.**

10 gr Ester Sdp.$_{12}$ = 173—174° wurden mit 20 ccm Eisessig, der bei Eiskälte mit Bromwasserstoff gesättigt war, übergossen. Ueber Nacht war vollkommen klare Lösung eingetreten. Nachdem das Reaktionsprodukt noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umschütteln gestanden hatte, wurde in 50 ccm Wasser gegossen und ausgeäthert. Zur Entfernung von unverändert gebliebenem Ester wurde die gebildete Säure in Sodalösung aufgenommen, die Aetherschicht abgehoben, mit verdünnter Salzsäure die Säure wieder ausgefällt, in Aether aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Aether verjagt.

Es blieb ein dickes Oel zurück, in dem sich nach einigem Stehen im Vakuumexsikkator schön ausgebildete Kristalle ausschieden. Beim Umrühren wurde der grösste Teil fest. Auf Ton gebracht und in eine Benzinathmosphäre gestellt, blieb ein rein weisser Körper zurück, der sich nach der Umkristallisation als Säure FP. 106° erwies.

Ausbeute: aus 10 gr Ester 4—5 gr Säure neben 3 gr unverändertem Ester.

Bei längerer Einwirkung würde sich die Ausbeute noch verbessern lassen.

c. **Verseifungsversuch des Esters mit 85% Ameisensäure.**

5 gr Ester Sdp.$_{12}$ = 173°—174° wurden mit 20 gr 85% Ameisensäure übergossen, wobei sofort vollkommene Lösung eintrat. Hierauf wurde die klare Flüssigkeit 2 Stunden auf der Schüttelmaschine behandelt, nachher noch 4 Stunden aufs Wasserbad gestellt, ausgeäthert, getrocknet und fraktioniert.

4,7 gr Ester wurden zurückgenommen.

Ameisensäure wirkt also auf den Ester nicht ein.

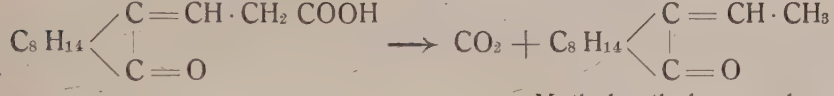
d. **Verseifungsversuch des Esters mit kristallisiertem Kaliumbisulfat.**

5 gr Ester Sdp.$_{12}$ = 173—174° wurden in einem weiten Reagenzglas mit 15 gr kristallisiertem Kaliumbisulfat in einem Paraffinbad 1 Stunde auf 150°—160° erhitzt. Es fand eine starke

Kohlendioxydentwicklung statt. — Nachweis durch Einleiten in Barytwasser. — Nach dem Erkalten wurde das Kaliumbisulfat in Wasser gelöst und das braun gefärbte Reaktionsprodukt ausgeäthert. Der Aether wurde verjagt, und es liessen sich aus dem zurückbleibenden Oel

1 gr unveränderten Ester
0,5 gr Säure FP. 106°
1,5 gr eines neuen farblosen Oeles vom Sdp.$_{10}$ = 100°—105° isolieren.

Dieses neue Produkt ist, wie weiter unten [1]) noch gezeigt werden soll ein Methylmethylencampher, indem bei der hohen Temperatur aus der primär entstandenen Säure Kohlendioxyd abgespalten wurde.



Methylmethylencampher.

Ein weiterer Versuch, bei dem längere Zeit auf 170° erhitzt wurde, zeigte denn auch, dass neben viel harzigen Produkten nur Methylmethylencampher zu isolieren war.

e. **Kristallographisches der Methylencampheressigsäure.** [2])

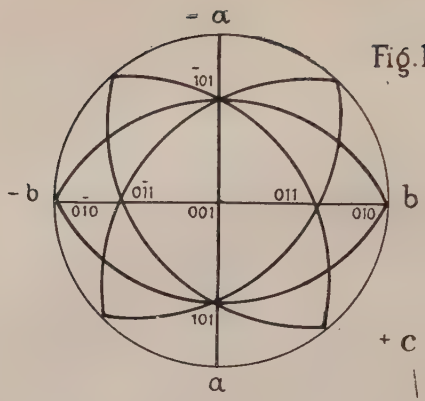
Die zur kristallographischen Untersuchung vorliegenden Kristalle gehören dem rhombischen System an. Sie waren durchweg gut ausgebildet mit verhältnismässig gut spiegelnden Flächen. Sie treten hauptsächlich in zwei Ausbildungen auf, in einer hutförmigen Modifikation (Fig. II) und einer langgestreckten Form mit Brachypinakoid (Fig. III).

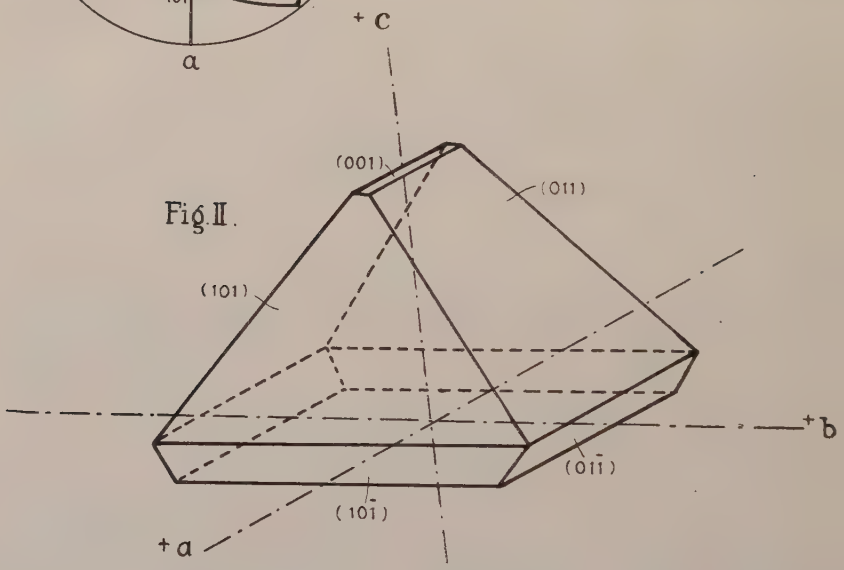
Bei der hutförmigen Ausbildungen liessen sich Domen feststellen und eine grosse Basisfläche. Bei manchen Kristallen fehlte die obere Basis vollkommen oder war nur sehr schwach ausgebildet. Bei manchen Exemplaren liessen sich auch schwach ausgebildete Brachypinakoïde konstatieren.

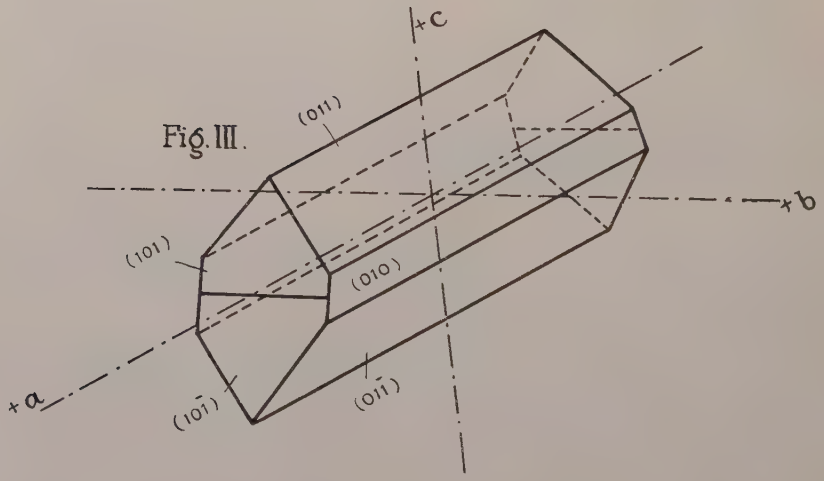
---

[1]) vergl. S. 46.

[2]) Für die Ratschläge bei den kristallographischen Untersuchungen bin ich Herrn Prof. Dr. H. Preiswerk zu Dank verpflichtet.

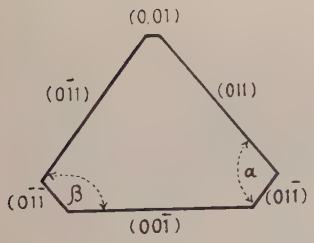

- a
Fig.I
- b
b
a
$\bar{1}01$
$0\bar{1}1$
011
$\bar{0}10$
001
010
101

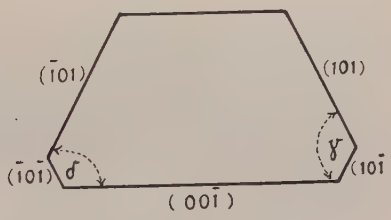

+ c
Fig.II.
(001)
(011)
(101)
+b
$(0\bar{1}1)$
$(10\bar{1})$
+a

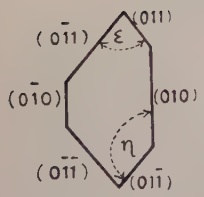

+c
Fig.III.
(011)
+b
(101)
(010)
+a
$(10\bar{1})$
$(01\bar{1})$

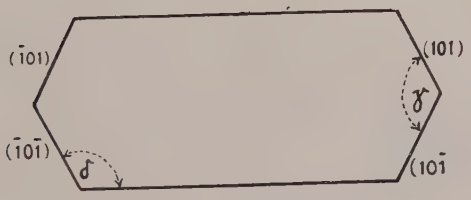
Die andere Modifikation zeigte die gleichen Domenflächen und dazu gut ausgebildete Pinakoide, während hier die Basis vollkommen fehlte.

Die Winkelmessungen wurden an verschiedenen Kristallen ausgeführt und aus 6 Bestimmungen, die recht gut übereinstimmende Resultate lieferten, der Mittelwert berechnet.









α = 102° 34′
β = 128° 43′
γ = 125° 34′
δ = 117° 20′
ε = 77° 24′
η = 141° 15′

Setzt man den Axenabschnitt b = 1, so lassen sich die Axenabschnitte a und c nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$1.\ c = 1.\ \mathrm{tg}\left(\frac{\alpha}{2}\right) \qquad ; c = 1 \cdot \mathrm{tg}\left(\frac{n - 90^0}{2}\right)$$

$$2.\ a = c\ (\text{gefundener Wert}) \cdot \mathrm{cotg}\left(\frac{\alpha}{2}\right) ; a = c \cdot \mathrm{cotg}.\left(\frac{\gamma}{2}\right)$$

Hieraus ergibt sich als Axenverhältnis:

$$a : b : c$$
$$= 0{,}6414 : 1 : 1{,}2472$$

Die Kristalle sind äusserst weich und zeigen nach keiner Richtung irgend welche Spaltbarkeit.

Was die optischen Eigenschaften anbetrifft, so ist die Substanz stark doppelbrechend und es konnte auf der Basis eine stumpfe Bissectrix und auf den Brachypinakoïdflächen eine spitze Bissetrix beobachtet werden.

Die optische Orientierung ist also folgende:

b = a = spitze Bissectrix
c = c = stumpfe Bissectrix
a = b = optische Normale

Die Kristalle sind demnach optisch negativ.

f. Derivate.

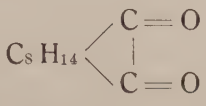
α. Methylencampheressigsäure und Oxydationsmittel.

1'. *Verhalten gegen Permanganat*[1]).

0,5 gr Säure FP. 106° wurden tropfenweise mit $^1/_{10}$ normalen Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die rote Farbe des Permanganates verschwand dabei momentan unter reichlicher Abscheidung von Braunstein. Durch mässiges Erwärmen setzte sich an den

[1]) v. Baeyer A. 245, 146 (1888).

kalten Partien des Reagenzglases ein mit Wasserdampf leicht flüchtiger gelber Körper ab, der durch seinen charakteristischen Geruch und seine leichte Sublimierbarkeit bei Wasserbadtemperatur als Campherchinon



identifiziert werden konnte. Ein weiterer Teil zeigte sich unter dem Mikroskop in der Form von gelben Nadeln im Braunstein eingebettet.

2'. *Verhalten gegen Ozon*[1]).

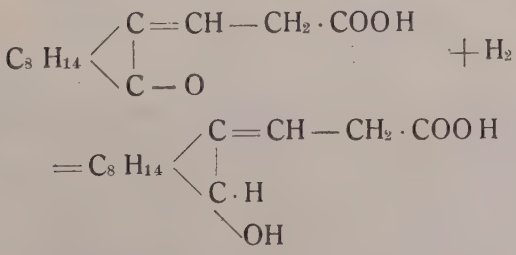
3 gr Methylencampheressigsäure FP. 106° wurden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung 4 Stunden mit einem ca. 6 %igen Ozonstrom behandelt. Die anfangs vollkommen farblose Lösung wurde nach und nach intensiv gelb. Zur Zersetzung des Ozonids wurde das Reaktionsprodukt eine Stunde auf dem Wasserbad mit verdünnter Sodalösung behandelt, und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf abdestilliert.

Im Kolben blieb eine gelbe Masse, die in Aether aufgenommen, nach dem Verjagen des Aethers in den gelben charakteristischen Nadeln des Campherchinons FP. 198° auskristallisierte.

Eine Probe davon wurde durch Sublimation auf dem Wasserbad identifiziert.

Ausbeute: theoretisch.

β. Reduktion der Methylencampheressigsäure mit Na-Amalgam.



[1]) Harries, A. **343**, 329 ff. (1905).
A. **374**, 589 ff. (1916).

3 gr Säure FP. 106° wurden in wenig konzentrierter Sodalösung gelöst und unter guter Eiskühlung portionsweise 8 gr 2—3%iges Natriumamalgam zugegeben, wobei eine kaum merkbare Wasserstoffentwicklung stattfand. Das sich bildende Alkali wurde von Zeit zu Zeit mit Essigsäure abgestumpft. Nach zweitägigem Stehen war alles Amalgam verschwunden.

Vom Quecksilber wurde abdekantiert, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen und mit Magnesiumsulfat getrocknet.

Es blieb ein farbloses Oel zurück, das im Vakuum bei 13 mm zwischen 196° und 198° destillierte. Dabei wurden die Glaswände des Destillierkolbens nicht benetzt.

Als Rückstand blieb eine glasige Masse, während das Oel in der Vorlage beim Reiben mit dem Glasstab zu einer harten weissen Masse erstarrte.

In Sodalösung, Bikarbonat, Alkohol, Benzol, Benzin in der Kälte leicht löslich. Wasser unlöslich. Lässt sich aus Benzin in weissen Blättchen erhalten, wobei allerdings noch ein grosser Teil aus den Mutterlaugen zu gewinnen ist.

FP. = 51° — 52°

Permanganaltlösung wird schon in der Kälte entfärbt, allerdings verhältnismässig langsam.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1048 gr Substanz gaben 0,2689 gr CO_2 und 0,0857 gr H_2O

II. 0,0840 gr Substanz gaben 0,2152 gr CO_2 und 0,0686 gr H_2O

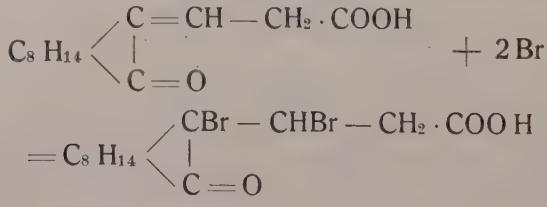
Berechnet auf $C_{13}H_{20}O_3$ (Mol. Gew. 224,16)

C = 69,60% H = 8,99%

gefunden: I. C = 69,97% H = 9,15%

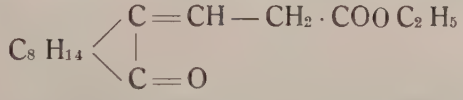
II. C = 69,87% H = 9,13%

γ. Dibromderivat der Methylencampheressigsäure.



1 gr Methylencampheressigsäure FP. 106° wurde in 10 ccm Chloroform gelöst und dazu unter Eiskühlung eine titrierte Lösung von Brom in Chloroform zugetropft. Im diffusen Licht verschwindet die Farbe des Broms momentan. Im Laufe einer Stunde lassen sich so leicht 2 Atome Brom einführen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibt eine dicke honigartige Masse zurück, die nicht fest werden wollte, sodass auf die Ausführung einer Brombestimmung verzichtet werden musste.

δ. **Bildung des Aethylesters der Methylencampheressigsäure.**



Um das bei der Kondensation von Methylencampherchlorid mit Acetessigester erhaltene Produkt als Aethylester der Methylencampheressigsäure zu identifizieren, wurde die Veresterung der Säure direkt durchgeführt, wie folgt:

1'. *Mit gasförmiger Salzsäure.*

7 gr Säure FP. 106° wurden in 6 gr absolutem Aethylalkohol gelöst und in den Kolben trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Der Kolben erwärmte sich dabei stark. Nach 3 Stunden wurde der überschüssige Alkohol abdestilliert, das Produkt in Aether aufgenommen, unveränderte Säure mit Natriumbicarbonatlösung entfernt, und das zurückbleibende Oel im Vakuum destilliert.

$$Sdp._{13} = 176° — 177°.$$

Durch mehrfache Destillation konnte der Ester nicht halogenfrei erhalten werden, was sich auch in zu hohen Resultaten für das spezifische Gewicht zu erkennen gab.

2'. *Mit Schwefelsäure als Kodensationsmittel.*

10,5 gr Säure FP. 106° wurden mit 50 ccm absolutem Alkohol und 1,5 gr Konz. H_2SO_4 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Hälfte Alkohol wurde abdestilliert, das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert.

Sdp.$_{13}$ = 176° (F. i. D.)

Spec. Gewicht: $d\,\frac{20}{4}$ = 1,0424 (1,0417 bei Aethylester aus dem Acetessigester).

Die Analyse gab folgendes Resultat:[1])

I. 0,1642 gr Substanz gaben 0,4316 gr CO_2 und 0,1336 gr H_2O

II. 0,1772 gr Substanz gaben 0,4668 gr CO_2 und 0,1412 gr H_2O

Berechnet auf $C_{15}H_{22}O_3$ (Mol. Gew. 250,18)

C = 71,95% H = 9,10%

gefunden: I. C = 71,69% H = 8,86%

II. C = 71,85% H = 8,91%

g. Umsetzungen der Methylencampheressigsäure.

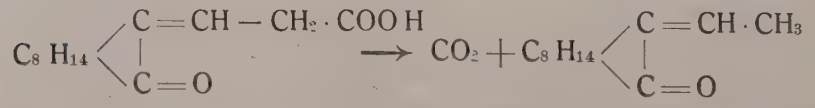
Der grösste Teil dieser zu beschreibenden Umsetzungsprodukte habe ich an anderer Stelle ausführlich behandelt, indem unter Verwendung des Aethylesters dieselben Produkte enstanden.

Für eine korrekte Beweisführung waren aber die Versuche unerlässlich, indem sie die Annahme bestätigten, dass intermediär immer die Säure als Zwischenprodukt anzunehmen ist.

α. Versuch die Säure zu destillieren.

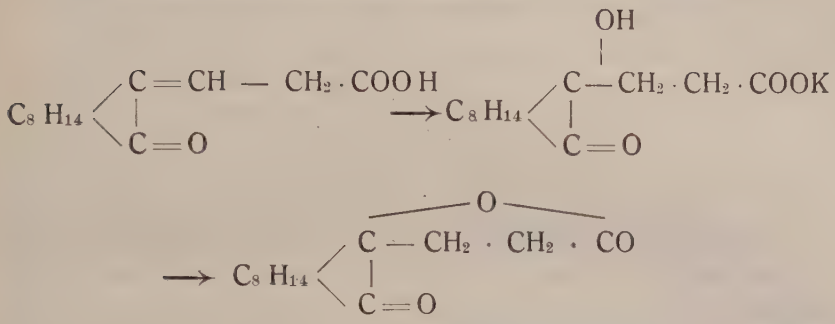
5 gr Säure FP. 106° wurden im Vakuum erhitzt. Bei der Oelbadtemperatur von 160° fand ein starkes Aufschäumen statt, CO_2 wurde abgespalten und unter 11 m m Druck ging bei 100°—105° eine leichtbewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit über, die mit dem Verseifungsprodukt des Esters im Autoclaven identisch war; denn bei nochmaliger Destillation ging der Methylmethylencampher in vorzüglichen Reinheit und fast quantitativer Ausbeute über bei:

Sdp.$_{10}$ = 102°.



[1]) Die Ausführung der Analyse verdanke ich Herrn cand. phil. Blechschmidt

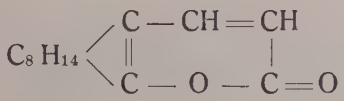
β. Säure FP. 106° mit konz. Lauge behandelt.



5 gr Säure FP. 106° wurden in einem Kupferkolben mit 20 ccm Kalilauge 1 : 1 übergossen, wobei sich die Kristalle intensiv rot färben. Nachdem 4 Stunden im gelinden Sieden gehalten worden war, wurde noch etwas Wasser zugegeben, um das Kaliumsalz der Oxysäure, das sich ev. in fester Form ausgeschieden hatte, in Lösung zu bringen. Nach dem Ansäuern und Ausäthern wurde das γ-Lakton in konz. Sodalösung aufgenommen, mit Tierkohle tüchtig durchgeschüttelt -- um einen Teil der Schmieren zu entfernen — mit verd. Salzsäure sauer gemacht und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers blieb ein dickes Oel zurück, das zum grössten Teil fest wurde, sich aus verd. Alkohol umkristallisieren liess und den bekannten FP. 207° zeigte.

γ. Methylencampheressigsäure mit konz. techn. Schwefelsäure behandelt.

Wie vorauszusehen war, wirkte hier die konz. Schwefelsäure in analoger Weise wie auf den Aethylester selbst. Es wurde der an anderer Stelle[1]) ausführlich beschriebene Körper FP. 66° erhalten, den wir als αβ-ungesättigtes δ-Lakton von folgender Konstitution

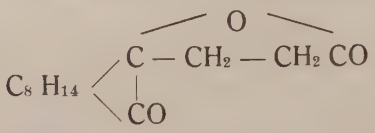


aufgefasst haben.

[1]) s. Seite 55 u. ff.

2. Alkalische Verseifung des Methylencampheressigsäure-aethylesters.

(Bildung des γ-Laktons der γ-Oxy-Camphylpropionsäure.)



Dass bei Gegenwart von Alkali die Verseifung in andere Bahnen geleitet werden konnte, als bei Anwesenheit von sauren Agenzien, war nicht verwunderlich, und musste sowohl theoretisches wie praktisches Interesse beanspruchen. Zudem ist hier dem Experimentator ein grosser Spielraum gegönnt, um vom Arbeiten mit Barytwasser in der Kälte die Reaktion zu steigern bis zu den konzentriertesten alkoholischen Alkalilaugen. Die Tatsache, dass mit verdünnten Laugen Säure und Lakton nebeneinander entstehen, berechtigt zu der Annahme, dass die Reaktion in 2 Phasen verläuft, erstens in der Verseifung des Esters zur Säure und zweitens in der Umlagerung der Säure unter dem Einfluss des Alkalis.

a. Verseifung des Esters mit Barytwasser.

10 gr Ester wurden mit 40 ccm Barytwasser und 10 ccm Alkohol 7 Stunden am Rückflusskühler in leichtem Sieden gehalten. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmasse wie üblich behandelt und von unverändertem Ester getrennt.

Es wurden erhalten 4 gr unveränderten Ester

und 3 gr Säure FP. 106°, die sich aus Autobenzin + Benzol umkristallisieren liess.

b. Verseifen des Esters mit 2%iger Kalilauge.

15 gr Ester Sdp.$_{12}$ = 173° — 174° schüttelte ich auf der Maschine 7 Stunden mit 150 ccm 2%iger Kalilauge, bis klare zitronengelbe Lösung erfolgt war. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde der Körper in Aether aufgenommen.

Es blieb ein dickes Oel zurück, das beim Animpfen zum grössten Teil fest wurde. Auf Ton gestrichen in eine Benzinatmosphäre gestellt, blieb eine feste weisse Masse zurück, die

aus Benzin + Benzol umkristallisiert den Schmelzpunkt FP = 106° zeigte. Die Ausbeute betrug 9 gr.

Neben dieser schon oben beschriebenen Säure hatte sich ein höher schmelzender neuer Körper gebildet, der bei diesem Versuch der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht wurde. Wie wir später sehen, wird er beim Arbeiten in konzentrierterer Lösung das Hauptprodukt bilden.

c. Verseifen des Esters mit konzentrierter Kalilauge 1 : 1.

20 gr Ester werden mit 40 ccm konzentrierter Kalilauge 1 : 1 in der Kälte geschüttelt. Es tritt sofort tiefrote Lösung ein. Nach einigen Minuten wird die Reaktionsmasse dick gelatinös, um nach kurzem wieder in den dünnflüssigen Zustand überzugehen. Fährt man mit dem Schütteln weiter,[1]) so erhält man hie und da feine schuppige Kristalle des K-salzes der Oxysäure, die auf Ton gebracht farblos sind.

Man giesst in die 3-fache Menge mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wobei ein fester gelber, allerdings noch schmieriger Körper ausfällt. Dieser wird in Aether (in dem er ziemlich schwer löslich ist) aufgenommen, mit Sodalösung mehrmals tüchtig durchgeschüttelt, worin der neue Körper löslich ist, während unveränderter Ester im Aether zurückbleibt.

Die aetherische Lösung wird abgehoben, durch die Sodalösung ein kräftiger Luftstrom durchgesogen, um die letzten Spuren Aether zu entfernen und hierauf mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt.

Man erhält so einen festen gelblichen Körper, den man absaugen kann. Um ihn nachher gut kristallisieren zu können, muss er ganz schmierenfrei sein, wesshalb wir ihn auf Ton in eine Benzinatmosphäre stellten.

Umkristallisation:

Fein gepulvert wird der Körper in heissem Wasser suspendiert und tropfenweise Alkohol bis zur klaren Lösung zugegeben. Beim Erkalten scheidet er sich in feinen weissen Nädelchen ab.

Nach 5maliger Kristallisation ist er analysenrein und schmilzt unter Zusetzung bei 207°.

[1]) Gewöhnlich genügen 4—6 Stunden.

Löslichkeitsverhältnisse:

leichtlöslich in: Benzol und Alkohol, KOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$
schwerlöslich in: kaltem Aether und Benzin
unlöslich: mit Wasser.

Die Lösung des Körpers in Soda ist gegen Permanganat sehr beständig.

Ausbeute:

20 gr Ester lieferten 9—10 gr Körper FP. 207° = 55—60% der Theorie.

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,0725 gr Substanz gaben 0,1868 gr CO_2 und 0,0534 gr H_2O
II. 0,0742 gr Substanz gaben 0,1923 gr CO_2 und 0,0550 gr H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_3$ (Mol. Gew. 222,14)

C = 70,23% H = 8,16%

gefunden: I C = 70,27% H = 8,24%
II C = 70,68% H = 8,29%

Titration mit $^1/_{10}$ normaler Natronlauge.

0,2178 gr γ-Lakton wurden in einem Ueberschuss von $^1/_{10}$ normaler Natronlauge gelöst und mit $^1/_{10}$ normaler Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator zurücktitriert.

berechnet: 9,80 ccm $^1/_{10}$ normal Natronlauge
gefunden: 10,00 ccm $^1/_{10}$ normal Natronlauge.

α. Aciditätsunterschied der Säure FP. 106° vom Lakton FP. 207°.

Im folgenden sollte versucht werden, einen aproximativen Wertunterschied der Löslichkeiten des Laktons im Vergleich zur Säure festzustellen. Es war ja schon[1]) besprochen und zu erklären gesucht worden, weshalb unser γ-Lakton eine so leichte Aufspaltung zur Oxysäure besitzt, im Gegensatz zu anderen Laktonen.

Da der Unterschied der Löslichkeit bei Anwendung von Soda zu gering war, erhofften wir vom Magnesiumcarbonat grössere Differenzen und verfuhren wie folgt:

Je 1 gr Säure und 1 gr Lakton wurden mit 2 gr feingepulvertem Magnesiumcarbonat und 70 ccm Wasser 10 Minuten (genau nach der Uhr) in einer Reibschale tüchtig verrieben,

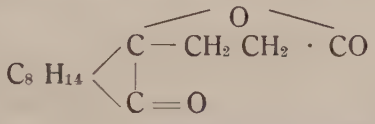
[1]) vergl. theoretischer Teil S. 17.

sogleich abgesogen, mit 10 ccm Wasser nachgewaschen und bestimmt, wieviel Säure resp. Oxysäure als Magnesiumsalz im Filtrat war, und was ungelöst im Magnesiumcarbonat eingebettet auf dem Filter zurückgeblieben war.

Es zeigte sich:

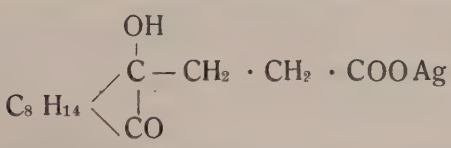
	Säure	Lakton
Im Filtrat gelöstes Mg-Salz	0,98 gr	0,74 gr
Im Rückstand gebliebene Säure resp. Lakton	0,01 gr	0,25 gr

Der Beweis, dass wir es hier mit dem γ-Lakton



zu tun haben, wurde durch folgende Versuche und Analysen erbracht.

β. Darstellung des Ag-salzes der γ-Oxy-Säure.



Das Lakton FP. 207° wurde in ½ normaler Natronlauge — aus chemisch reinem Natriumhydroxyd — bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator zu einer Lösung der berechneten Menge Silbernitrats gegossen. Das Silbersalz fällt weiss etwas schleimig aus, ist aber nach einigem Stehen im Dunkeln ganz gut filtrierbar. Nach 10maligem Nachwaschen wurde es im Exsikkator im Dunkeln getrocknet, wobei es sich leider sehr rasch violett färbt.

Die Ag-Bestimmung lieferte folgende Werte:

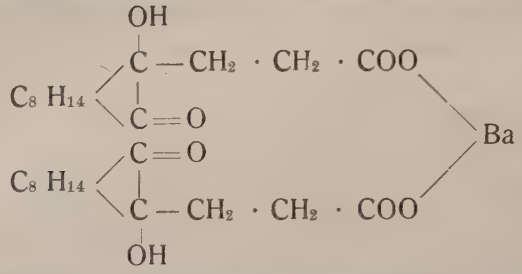
I. 0,1853 gr Ag-salz gaben 0,0567 gr Ag
II. 0,2220 gr Ag-salz gaben 0,0687 gr Ag

berechnet auf $C_{13}H_{19}O_4Ag$ (Mol. Gew. 347,07)

Ag = 31,12%

gefunden I. Ag = 31,31%
II. Ag = 30,95%

γ. **Darstellung des Ba-Salzes der γ-Oxycamphylpropionsäure.**



Das Barymsalz wurde aus der Natriumsalzlösung mit Baryumchlorid ausgefällt und durch Auswaschen auf dem Filter gereinigt. oder besser, da es in Wasser zu leicht löslich ist, durch Kochen des Laktons mit fein geschlemmtem chemisch reinem Baryumcarbonat und viel Wasser erhalten.

Das Filtrat wurde eingedampft und das Ba-salz so in weissen undeutlich kristallinischen Schuppen erkalten, die abgesogen im Exsikkator getrocknet wurden.

Die Ba-bestimmungen lieferten folgende Resultate:

I. 0,2421 gr Ba-salz gab 0,0771 gr Ba-carbonat
II. 0,2776 gr Ba-salz gab 0,0876 gr Ba-carbonat
III. 0,2638 gr Ba-salz gab 0,1000 gr Ba-sulfat.[1])

berechnet auf $C_{26}H_{38}O_8Ba$ (Mol. Gew. 615,72)

Ba = 22,32 %

gefunden: I. Ba = 22,17 %
II. Ba = 21,97 %
III. Ba = 22,30 %

Das Baryumcarbonat der Analyse II. wurde in das Sulfat umgewandelt und ergab: 0,1061 gr Baryumsulfat; Ba = 22,49 %.

δ. **Oxydation.**

1' Verhalten gegen Permanganat.

Kaliumpermanganat wird von einer Lösung des Laktons in Soda nicht reduziert. Erst bei längerem Stehen oder rascher beim Erwärmen verliert es allmählich seine rote Farbe, was für den gesättigten Charakter des Laktons spricht.

[1]) Diese Bestimmung verdanke ich Herrn cand. phil. Takagi. Das Ba-salz wurde im Bombenrohr mit 2 ccm rauchender Salpetersäure auf 150° erhitzt und nach dem Verjagen der Säure das Baryum als Sulfat gefällt. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wurde es im Toluolbade getrocknet.

2' Verhalten gegen Ozon.

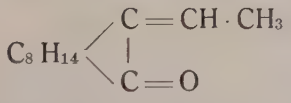
0,5 gr γ-Sakton löste ich in Chloroform und behandelte die Lösung 3 Stunden mit einem kräftigen Ozonstrom, wobei kein Farbenumschlag eintrat. Nach dem Verjagen des Chloroforms mit Wasserdampf erhielt ich einen weissen sodaunlöslichen Körper, der aus verdünntem Alkohol in feinen weissen prismatischen Nadeln auskristallisierte.

FP. 210° — 211°.

Bei Vorhandensein der Methylencampherdoppelbindung hätte Campherchinon entstehen müssen, und durch Oxydation einer Doppelbindung in α — β Stellung wären Camphocarbonsäure FP. 127° — 128° oder deren Oxydationsprodukte [1]). zu erwarten gewesen.

3. Verseifen des Methylencampheressigsäureaethylesters mit Wasser unter Druck.

a. Bildung eines Methylmethylencamphers.



5 gr Ester Sdp.$_{12}$ 173 — 174° erhitzte ich mit 20 ccm Wasser unter Zusatz eines Weinsäurekristalls im Bombenrohr auf 160°. Nach dem Erkalten stellte ich einen starken Druck fest und hielt die Temperatur nochmals während 3 Stunden bei 160—165°. Der anfangs fast geruchlose zu Boden sinkende Ester schwamm jetzt auf dem Wasser obenauf und zeigte angenehmen aetherischen Geruch.

Er wurde in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert.

Sdp.$_{10}$ = 101°—102°

Nach viermaliger Destillation im Claisenkolben ist das Produkt farblos, dünnflüssig und kristallisiert in ein Kältegemisch gestellt in feinen weissen Nadeln von FP. = 20°—22°.

[1]) vergl. O. Aschan, B. **27**, 1447 (1894).

Um grössere Mengen darzustellen, gebrauchten wir einen Autoclaven mit Ventil, der in einem Oelbad mit Thermoregulator auf 160° erhitzt wurde. Dabei konnte auch das abgespaltene Kohlendioxyd mit Barytwasser nachgewiesen werden.

Die Analyse lieferte folgende Werte:

I. 0,1219 gr Substanz gaben 0,3604 gr CO_2 und 0,1088 gr H_2O
II. 0,1110 gr „ „ 0,3284 gr CO_2 „ 0,0982 gr H_2O

berechnet auf $C_{12}H_{18}O$ (Mol. Gew. 178,14)

C = 80,84 % H = 10,18 %

gefunden: I. C = 80,63 % H = 9,99 %
II. C = 80,69 % H = 9,90 %

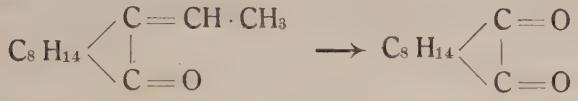
Die nachfolgende Zusammenstellung der physikalischen Konstanten zeigt die beträchtlichen Differenzen in den Werten die von *Haller* und *Minguin*[1]) einerseits und von *Rupe* und *Iselin*[2]) anderseits beobachtet worden sind. Wir suchen diese Abweichungen durch verschiedene stereoisomere[3]) Form zu deuten.

b. Physikalische Konstanten des Methylmethylencampher verglichen mit früher gefundenen Werten.

	eigene Beobachtung	Iselin[4])	Haller[5])
Sdp.:	$Sdp._{10} = 101°\text{-}102°$	$Sdp._{12} = 109°\text{-}110°$	$Sdp._{10} = 110°\text{-}115°$
FP:	FP = 20° — 21°	FP = 28° — 29°	
	gewöhnlich flüssig	gewöhnlich fest	
$d\frac{20}{4}$:	$d\frac{20}{4} = 0{,}8870$	$d\frac{20}{4} = 0{,}8841$	
spec. Drehung in Benzollösung Rohr = 1 dm	$[\alpha]_C = 154{,}0°$	$[\alpha]_C = 136{,}37°$	
	$[\alpha]_D = 203{,}4$	$[\alpha]_D = 178{,}58$	$[\alpha]_D = +113°$ in Alkohol
	$[\alpha]_E = 252{,}1$	$[\alpha]_E = 219{,}13$	
	$[\alpha]_F = 362{,}6$	$[\alpha]_F = 308{,}49$	
	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C} = 2{,}35$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_F} = 2{,}26$	
	$[\alpha]_F - [\alpha]_D = 208{,}6$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C = 172{,}12$	
	$\lambda\alpha = 591$	$\lambda\alpha = 604.$	

[1]) Compt. rend. **138**, 578 (1904).
[2]) Inaug. Diss. Basel (1916).
[3]) siehe theor. Teil S. 19.
[4]) Inaug. Diss. Basel (1914) S. 35; B. **49**, 31 (1916).
[5]) Compt. rend. **138**, 578 (1904).

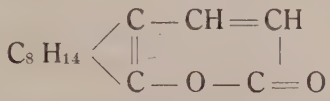
c. **Methylmethylencampher mit Ozon behandelt.**



8 gr Methylmethylencampher in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, unter Eiskühlung 8 Stunden mit einem Ozonstrom behandelt, lieferten, wie zu erwarten war, Campherchinon und zwar in einer Ausbeute von 6,3 gr = 85 % der Theorie.

4. Methylencampheressigsäureaethylester und konzentrierte Schwefelsäure.

(Bildung des ungesättigten δ-Laktons.)



1 Teil Ester wurde unter Umrühren in 3 Teile eisgekühlte konzentrierte technische Schwefelsäure eingetragen, worin er sich mit brauner Farbe löste. Der Kolben wurde mit Chlorcalciumrohr verschlossen aufs Wasserbad gestellt, und während 3 Stunden bei einer Temperatur von 60° gehalten. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch auf zerkleinertes Eis gegossen, wobei ein hellgelber schmieriger Körper ausfiel, der sich an den Wandungen des Becherglases festsetzte. Die aetherische Lösung wurde 5 mal mit Bikarbonat durchgeschüttelt, wobei Spuren in Lösung gehen, und nach dem Verjagen des Aether das zurückbleibende Oel im Vakuum destilliert. Bei der dritten Destillation ging konstant bei Sdp.$_{10}$ = 162° — 163° ein hellgelbes dünnflüssiges Oel über, das in der Vorlage zu einer weichen, fast weissen Kristallmasse erstarrte, die einen typischen durchdringenden juchtenlederartigen Geruch zeigte.

Umkristallisation:

Durch mehrfache Destillation war der Körper nicht analysenrein zu erhalten. Da er in allen Solventien ungemein leicht löslich ist, erforderten die Kristallisationsversuche viel Schwierigkeit. Schliesslich gelang es, indem ich den Körper in Alkohol von

50—60° auflöste und in einem starken Kältegemisch abkühlte, wobei durch Zusatz von einigen Tropfen Wasser die Kristallisation einsetzte.

Ich erhielt so schneeweisse, seidenglänzende, gut ausgebildete Nadeln vom

FP. 66°.

Die Kristalle wurde unter Eiskühlung abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ein grosser Teil eines weniger reinen Produktes wurde aus der Mutterlauge beim Zugiessen von Wasser zurückgewonnen.

Löslichkeit:

leicht löslich: in Alkohol. Benzol, Aether, Benzin, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Eisessig, (kommt beim Verdunsten der Solventien schön kristallinisch heraus)

schwerer löslich: Tetrachlorkohlenstoff.

unlöslich: Wasser, NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$.

Geruch: durchdringend juchtenlederartig.

Mit Wasserdampf ist der Körper flüchtig, lagert sich aber unter dem Einfluss des heissen Dampfes in die wasserdampf nicht flüchtige Säure FP. 106° um.

Ausbeute: 40 gr Ester lieferten 24—25 gr Produkt F. P. 66°.
= 73 — 75% der Theorie.

Ein Teil verharzt, was bei der Anwendung dieser konz. Schwefelsäure nicht verwunderlich ist.

Der gleiche Körper kann auch aus der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden[1]).

Die Analysen ergaben folgende Werte:

I.	0,1464 gr Substanz =	0,4104 gr CO_2	0,1019 gr H_2O
II.	0,1797 gr Substanz =	0,5026 gr CO_2	0,1278 gr H_2O
III.	0,1318 gr Substanz =	0,3692 gr CO_2	0,0908 gr H_2O
IV.	0,0961 gr Substanz =	0,2692 gr CO_2	0,0702 gr H_2O

[1]) vergl, S. 47.

Berechnet auf $C_{13}H_{16}O_2$ (Mol. Gew. 204)
C = 76,43 % H = 7,90 %
gefunden I. C = 76,45 % H = 7,79 %
II. C = 76,28 % H = 7,96 %
III. C = 76,45 % H = 7,72 %
IV. C = 76,40 % H = 8,17 %

Molekulargewichtsbestimmung:
abgewogene Substanz: 0,1359 gr
Benzol als Lösungsmittel: 7,9468 gr
Gefrierpunktserniedrigung: 0,432°
Berechnet auf $C_{13}H_{16}O_2$: = 204
gefunden : = 202

a. Umsetzungen.

α. Mit Sodalösung.

1 gr des δ-Laktons wurde mit kalt gesättigter Sodalösung übergossen. Dabei ging in der Kälte nichts in Lösung; die Kristalle blieben weiss und die Lösung klar. Kochte ich dagegen am Rückflusskühler, so war nach einer Stunde unter schwacher Gelbfärbung klare Lösung eingetreten.

Beim Ansäuern fiel ein Soda- und alkalilöslicher Körper aus, der sich als Methylencampheressigsäure FP. 106° identifizieren liess.

Ausbeute: quantitativ.

β. Mit 2% Kalilauge.

Ich erhielt ebenfalls die Säure in gleicher Ausbeute.

γ. Mit konzentrierter Kalilauge.

Es entstand das γ-Lakton FP. 207°.

δ. Mit Wasser unter Druck.

Es bildete sich der Methylmethylencampher Sdp.$_{10}$ = 101°-102°.

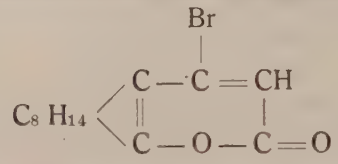
Wie diese Umsetzungen zeigen, muss der neue Körper in sehr nahem Zusammenhang mit der Methylencampheressigsäure stehen. Denn sobald die Möglichkeit gegeben ist Wasser aufzunehmen, so erhält man entweder direkt die Säure oder deren Umwandlungs- oder Spaltungsprodukte.

Zudem sprechen auch die Analysenresultate für die Bruttoformel Säure—Wasser = $C_{13}H_{16}O_2$.

Viele Versuche mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin oder Semicarbazid Ketonreaktionen zu erhalten, schlugen fehl.

b. Derivate.

α. Monobromderivat des Körpers FP. 66°.



1'. 0,5 gr des δ—Laktons wurden in Schwefelkolenstoff gelöst und mit einer verdünnten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff bis zur schwachen Rosafärbung versetzt. Es liess sich dabei eine schwache Bromwasserstoffentwicklung feststellen. Auf einem grossen Uhrglas liess ich den Schwefelkohlenstoff verdunsten und erhielt eine harte weisse Kristallmasse. Das überschüssige Brom entfernte ich mit Bikarbonatlösung, wusch mit Wasser gut aus und kristallisierte den Körper aus verd. Alkohol um. Ich erhielt leicht gelbgefärbte schuppige Kristalle FP. 104°—105° in quantitativer Ausbeute.

2'. 0.5 gr Lakton in 10 ccm Chloroform gelöst, versetzte ich mit einer Lösung von 3,13 gr Brom in 20 ccm Chloroform unter Eiskühlung bis zur schwachen Rotfärbung

verbraucht: 2,5—2,6 ccm Bromlösung.
berechnet: 2,2 cm.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurden die Kristalle wie unter 1' behandelt und umkristallisiert.

Brombestimmungen:

I. 0,1705 gr Substanz gaben 0,1131 Ag Br.
II. 0,2046 gr Substanz gaben 0,1362 Ag Br.

Berechnet auf das Dibromid $C_{13}H_{16}O_2Br_2$ (Mol. Gew. 363,97)

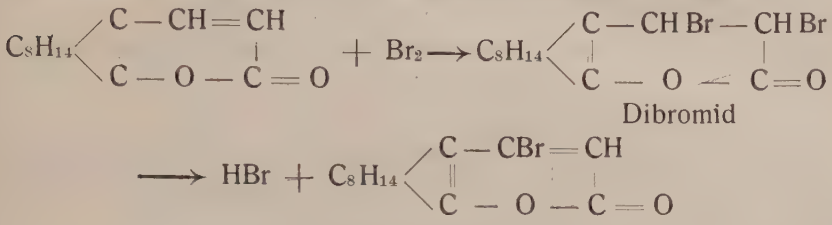
$Br_2 = 43{,}01\,\%$

berechnet auf das Monobromid $C_{13}H_{15}O_2Br$. (Mol. Gew. 283,04)

$Br = 28{,}24\,\%$

gefunden: I. $Br = 28{,}22\,\%$
II. $Br = 28{,}33\,\%$

Es hat sich hier zuerst das Dibromid gebildet, das Bromwasserstoff abspaltete, um in das Monobromid überzugehen.



β. δ-Lakton gegen Ozon.

5 gr umkristallisiertes Produkt FP. 66° wurden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst 6 Stunden mit einem kräftigen Ozonstrom behandelt. Die Lösung färbte sich dabei leicht gelb. Zur Zersetzung des Ozonids wurde 1 Stunde mit Wasser erwärmt, der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf übergetrieben und ein dickes gelbes Oel erhalten, das zu einem geringen Teil in Soda und Bikarbonat löslich war.

Im Vakuum ging das Produkt bei 13 m/m zwischen 140° bis 155° über und wurde zum Teil fest.

Mit Soda getrennt:

fester sodalöslicher Teil: ca. 0,2—0,3 gr

dicke ölige sodaunlösliche Flüssigkeit: ca. 3 gr.

Mit diesem gelben Oel wurde folgende Ketonreaktion versucht:

γ. Semicarbazonbildung.

Das gelbe ölige Produkt wurde in Alkohol aufgenommen und mit einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Nach 2 Tagen goss ich in Wasser, sog die gelben Flocken ab und kristallisierte aus Alkohol um.

Das Semicarbazon ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, kommt aber, wenn einmal gelöst, erst auf Zusatz von Wasser und beim Eindampfen wieder heraus.

Nach 3-maliger Kristallisation erhielt ich das Semicarbazon in kleinen weissen prismatischen Kristallen, die unter Braunfärbung und Zersetzung schmolzen.

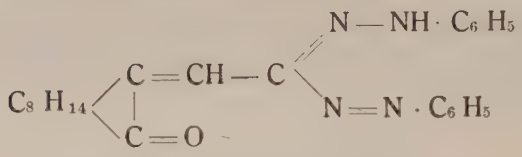
FP. 206 — 208°

Zu einer N-Bestimmung reichte die Substanz nicht.

III. Kupplungsversuche.

1. Derivate des Methylencamphers.

a. Darstellung von Methylencampherformazyl.



1 gr Methylencampheressigsäure wurde in verdünnter Sodalösung gelöst und mit der berechneten Menge von 2 Mol. frisch bereiteter Diazoniumchloridlösung versetzt. Nach Zugabe von Alkali fällt ein zinnoberroter Körper aus, der sich nach 12-stündigem Stehen bedeutend vermehrt am Boden des Gefässes abgesetzt hat. Die alkalische Lösung wurde abdekantiert, der Niederschlag mit überschüssiger kalt gesättigter Acetatlösung geschüttelt, abfiltriert und mit viel Wasser gut ausgewaschen.

Nach scharfem Trocknen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure erhielt ich ein zinnoberrotes anscheinend amorphes alkaliunlösliches Pulver, das in allen Solventien, wie Alkohol, Benzin, Essigsäure mit tief roter Farbe leicht löslich ist. Versuche, den Körper zu kristallisieren, scheiterten, weshalb ich das Rohprodukt analysierte.

Der rote Körper schmilzt unter Dunkelrotfärbung
bei FP. = 152° — 154°.

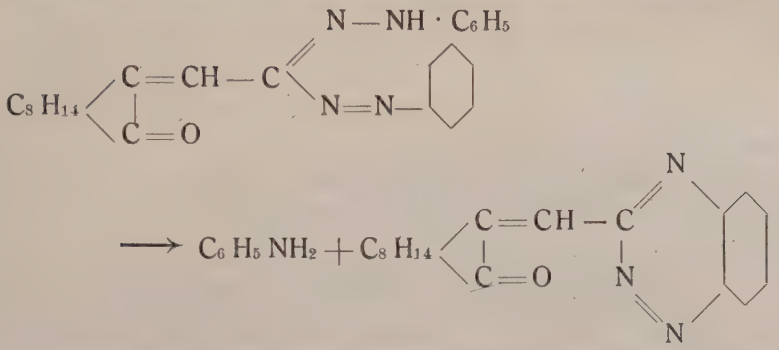
Die N.-Analysen ergaben folgende Werte:

I. 0,2132g Substanz gaben 27.19 ccm N bei 22° 738 $^{m}/_{m}$ Druck
II. 0,1870g Substanz gaben 24,02 „ N bei 20° 734 $^{m}/_{m}$ „

Berechnet auf $C_{24}H_{26}ON_4$ (Mol. Gew. 386,25)
N_4 = 14.51 %
gefunden I. N = 13.94 %
II. N = 14.12 %[1])

[1]) Die zu niedrigen Analysenresultate lassen sich dadurch erklären, dass wir die Substanz der grossen Löslichkeit wegen nicht umkristallisieren konnten, sondern das Rohprodukt analysierten.

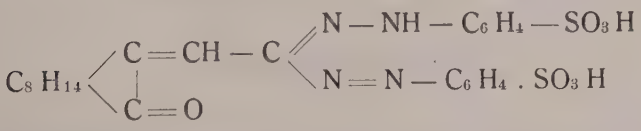
b. **Triazinspaltung des Methylencampherformazyls.**



Methylencampherformazyl erleidet ebenfalls diese von Bamberger[1]) entdeckte Spaltung.

Zu diesem Zwecke löste ich den Formazylkörper in Eisessig auf, erwärmte kurze Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die anfangs blaugrüne Lösung einem schmutzigen hellbraun Platz gemacht hatte. Hierauf goss ich das Reaktionsgemisch in Wasser und erhielt einen Körper in gelblich grünen Flocken, der einstweilen der geringen Menge wegen noch nicht untersucht worden ist. Immerhin steht fast ausser Zweifel, dass nach Analogie ein Triazinderivat entstanden ist. Den einwandfreien Beweis werden allerdings erst weitere Untersuchungen bringen können.

c. **I Methylencampherformazyl II III p-Disulfosäure.**



Methylencampheressigsäure in Soda gelöst, kuppelt mit 2 Mol. Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung zu einem tief blauvioletten heidelbeerfarbigen Farbstoff. Die Kuppelung findet nicht momentan statt, sondern gewinnt erst nach einigem Stehen ihre richtige Intensität. Dass wir es durch die Einführung von salzbildenden Sulfogruppen mit richtigen Farbstoffen zu tun haben,

[1]) B. 25, 3205 (1892).

beweist ihre Verwandtschaft zur tierischen Faser, indem sie in saurem Bade

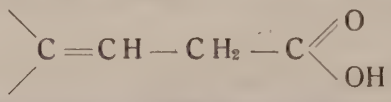
auf Seide mit hellweinroter und auf Wolle mit rotbrauner (tango) Farbe zieht.

Wolle ist ganz besonders befähigt, das Bad vollkommen wasserhell anzuziehen.

Die Isolierung des Farbstoffes gelang wegen der ungemeinen leichten Wasserlöslickeit, bedingt durch die beiden Sulfogruppen, leider nicht.

2. Derivate der βγ-Phenylisocrotonsäure.

Um den Beweis zu erbringen, dass hier die Bildung von Formazylverbindungen bedingt ist durch die Gruppierung:



wurden analoge Versuche mit der gleich konstruierten βγ-Phenylisocrotonsäure

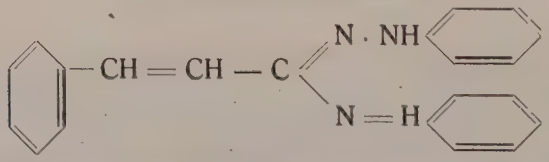
$$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH_2 \cdot COOH$$

ausgeführt.

a. Darstellung von Phenylisocrotonsäure.

Nach *Fittig*[1]) geht Phenylparaconsäure bei der Destillation unter CO_2-Abspaltung in Phenylisocrotonsäure über, das von dabei entstandenem Phenylbutyrolakton mit Sodalösung und von unveränderter Phenylparaconsäure durch Umkristallisation aus Schwefelkohlenstoff — worin Phenylparaconsäure unlöslich — getrennt in rein weissen Kristallen vom FP. = 86° erhalten wird.

b. Phenylvinylformazyl.

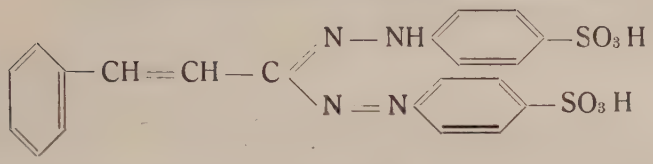


Phenylisocrotonsäure mit Diazoniumlösung gekuppelt bei Gegenwart von Alkali liefert einen hellrotbraunen Körper, der noch nicht weiter untersucht worden ist.

---

[1]) A. **226**, 113 (1883).

c. **Phenylvinylformazyl II III p-disulfosäure.**



Phenylisocrotonsäure in verdünnter Kalilange gelöst, kuppelt mit 2 Mol. Diazobenzolsulfosäure zu einer dunkelrotbraunen Farbstofflösung, die in saurem Bade auf Wolle und Seide mit oranger Färbung zieht.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Bei der Kondensation von Methylencampherchlorid mit Acetessigester bei Gegenwart von Natriumalkoholat erhielt ich nicht das erwartete Acetessigesterderivat, sondern durch Alkoholyse wurde die Acetylgruppe in Form von Essigester abgespalten unter Bildung des Aethylesters der Methylencampheressigsäure.

2. Dieser Ester lässt sich mit Säuren zur Methylencampheressigsäure verseifen.

3. Bei der Verseifung mit Alkalien wird ein γ-Lakton gewonnen. Dieses löst sich leicht auf unter Bildung der Salze der entsprechenden γ-Oxysäure, der γ-Oxy-Camphylpropionsäure, von denen das Ag- und das Ba-Salz analysiert wurden.

4. Mit Wasser unter Druck wird ein neuer stereoisomer Methylmethylencampher erhalten, dem wir die Cis-Form beilegen.

5. Mit konzentrierter Schwefelsäure konnten wir einen Körper isolieren, den wir als ungesättigtes Deltalakton ansehen und das ein schön kristallisierendes Monobromderivat liefert.

6. Die Atomgruppierung $\rangle C{=}CH{-}CH_2{-}C\langle^{O}_{OH}$ ist im Stande in alkalischer Lösung mit Diazoniumlösung zu kuppeln unter Bildung von Formazylverbindungen, was an Beispielen der Methylencampheressigsäure und der β-γ-Phenylisocrotonsäure gezeigt wurde.

7. Bei Kuppelungen der betreffenden Säuren mit diazotierter Sulfanilsäure werden Formazylfarbstoffe gewonnen, die auf die tierische Faser in saurem Bade mit orange bis rotbrauner Nüance ziehen.

8. Der Campherrest besitzt hier gegenüber dem Phenyl bedeutende chromophore Eigenschaften, die sich schon in der Farbe einiger Campherderivate vermuten liessen.

Vita.

Ich, Ernst Burckhardt von Basel, bin geboren am 7. Dezember 1891 in Reute (Kanton Appenzell A.-Rh.) als Sohn von Pfarrer Wilhelm Burckhardt und dessen Gattin Marie geb. Brenner.

Zunächst besuchte ich 5 Jahr die Volksschule meines Geburtsortes und nach Uebersiedelung meiner Eltern nach Münchenstein, das Untere und Obere Gymnasium in Basel. An dieser Anstalt bestand ich im Frühjahr 1910 die Maturitätsprüfung.

Nachher widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Universität Basel und arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Fr. Fichter. Im Sommersemester 1912 bestand ich das erste Vorexamen und setzte im Wintersemester 1912/13 meine Studien an der Friedrich Wilhelms-Universität zu Berlin fort. Im Sommer 1913 trat ich in die unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe stehende organische Abteilung ein und war während des Wintersemesters 1913/14 Assistent in der Vorlesung über organische Experimentalchemie. Auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Rupe begann ich im Sommersemester 1914 mit der Ausarbeitung der vorliegenden Dissertation, die ich nach verschiedenen Unterbrechungen wegen aktiven Dienstes an der Grenze Ende Wintersemester 1915/16 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Basel: *Rupe, Fichter, Hagenbach, Schmidt, Fischer †, Fueter Senn, Veillon, Kreis, Gessler, Preiswerk, Zickendraht.*

In Berlin: *E. Fischer, Diels, Stähler, Nernst, Wichelhaus, Lasson, Willamowitz.*

Allen meinen Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus, insbesondere Herrn Prof. Dr. Rupe für die manigfachen Belehrungen und Ratschläge, die er mir während der Ausarbeitung meiner Dissertation zuteil werden liess.